

**Untersuchungen zur autothermen Reformierung von Kerosin Jet A-1 zur
Versorgung oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Bettina Lenz

aus

Sindelfingen

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Friedrich

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Doktorandentätigkeit von Oktober 2001 bis August 2006 am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme (ISE) in Freiburg in der Abteilung Energietechnik. Sie basiert auf meiner Arbeit zum EU-Projekt POA (Power Optimised Aircraft). Der Arbeitsanteil des ISE beinhaltete Entwicklung, Aufbau und Untersuchung eines Reformersystems für Kerosin Jet A-1 zur Versorgung einer oxid-keramischen Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC).

Mein Dank gilt zuerst Frau Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel für die Betreuung und ihre motivierenden Worte bei unseren Gesprächen, sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. Andreas Friedrich für das Korreferat.

Am ISE möchte ich unserem Abteilungsleiter Dr. Christopher Hebling für das mir entgegengebrachte Vertrauen danken. Meinem direkten Betreuer Dr. Thomas Aicher danke ich besonders für die Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Projekts gelassen hat, und für inhaltliche Anstöße, die mich durch meine Arbeit geleitet haben.

Nicht weniger wichtig war für mich die Zusammenarbeit mit den Projektpartnern Liebherr Aerospace und Institut für Technische Thermodynamik (ITT) der Deutschen Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt (DLR). Namentlich möchte ich auf der Seite von Liebherr Aerospace Sebastian, Dirk und Jacques nennen. Von den Mitarbeitern des ITT war die Zusammenarbeit mit Nicola, Olaf und Günter besonders eng, danke dafür.

Für die Hilfe bei der Analyse des Kondensats gebührt mein Dank Frau Seifried und Herrn Weber von der Gesellschaft für Umweltanalytik mbH (GfU) in Ballrechten-Dottingen. Die Bereitstellung von Katalysatoren für meine Dissertation verdanke ich Herrn Dr. Duisberg von der Firma Umicore und Herrn Dr. Wanninger von der Firma Süd-Chemie. Für die Einführung in das Software Paket Fluent bedanke ich mich bei Christian Zillich vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik an der Universität Duisburg (ZBT).

Allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Gruppe Gasprozesstechnik am ISE sowie Studenten deren Diplom- bzw. Praxisarbeit in meine Arbeit eingeflossen sind möchte ich auch danken, besonders Johannes.

Andreas, dir danke für das Korrekturlesen und last but not least danke ich natürlich meiner Familie Micha, Paul und Lilli für ihre Geduld, Hilfe, Rückhalt und das Leben neben der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	8
2.1	Stromerzeugung im Flugzeug	8
2.1.1	Triebwerksturbinen.....	8
2.1.2	Auxiliary Power Unit (APU)	9
2.1.3	Ram-Air-Turbine.....	9
2.1.4	Batterien	10
2.2	Auswahl des Flugtreibstoffs	10
2.2.1	Reiner Wasserstoff	10
2.2.2	Kerosin	12
2.2.2.1	Zusammensetzung und Summenformel	12
2.2.2.2	Schwefel.....	15
2.2.2.3	Zündverhalten	16
2.3	Reformierung von Kohlenwasserstoffen	19
2.4	Oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)	24
2.4.1	Funktionsprinzip der SOFC	24
2.4.1.1	Anode	24
2.4.1.2	Kathode	25
2.4.1.3	Elektrolyt	25
2.4.1.4	Bipolarplatten	25
2.4.1.5	Elektrodengifte	26
2.4.1.6	Betriebsverhalten und Elektrochemie	27
3	Das Reformer-SOFC-System.....	29
3.1	Reformer-SOFC-Systeme in der Literatur	29
3.1.1	NASA	29
3.1.2	Boeing	30
3.1.3	Webasto und Vaillant	30
3.1.4	BMW.....	31
3.2	Stationäre Systemsimulation des Reformer-SOFC-Systems.....	31
3.2.1	Beschreibung der Ersatzgemische für Jet A-1	33
3.2.2	Einfluss von Temperatur und Luftverhältnis auf die Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht	35
3.2.3	Das SOFC Modell	36
3.2.4	Variation des Reformerkonzepts	37
3.2.4.1	Dampfreformer	38
3.2.4.2	Autotherme Reformierung und partielle Oxidation	39

3.3	Gewicht-Volumen-Studie des autothermen Reformers.....	45
4	Beschreibung der Teststände	46
4.1	Der autotherme Reformer	46
4.1.1	Beschreibung des 5 kW-Teststands	46
4.1.2	Beschreibung des Teststands zur Untersuchung der Entschwefelung	49
4.1.3	Beschreibung des 1 kW-Teststands	49
4.1.3.1	Der Offgasbrenner	54
4.1.3.2	Der Lufterhitzer.....	55
4.2	SOFC und SOFC-Teststand.....	56
4.2.1	Aufbau des kombinierten Systems mit SOFC	56
4.3	Beschreibung der Messtechnik	59
4.3.1	Volumenstrommessung	59
4.3.2	Beschreibung des Gaschromatographen.....	60
4.3.3	Online-Gasanalyse	62
4.3.3.1	Funktionsweise des Caldos 17	62
4.3.3.2	Funktionsweise des Uras 14.....	63
4.3.3.3	Drucksensoren	65
4.3.4	Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts	65
5	Modellierung: CFD Simulation des Reformierreaktors	66
6	Experimentelle Ergebnisse	72
6.1	Autotherme Reformierung von Jet A-1	72
6.1.1	Aufheiz- und Startvorgang des 1 kW Reformers.....	72
6.1.2	Metallwaben als Katalysatorträger.....	73
6.1.3	Keramikwaben als Katalysatorträger	78
6.1.4	Langzeitmessungen mit Jet A-1 an der 1 kW-Anlage	82
6.1.4.1	Langzeitmessung bei geringer Mischtemperatur.....	82
6.1.4.2	Langzeitmessung bei hoher Eintrittstemperatur.....	89
6.1.4.3	Wasseranalyse	92
6.1.5	Unterdruckmessungen an der 1 kW-Anlage	93
6.1.6	Betrieb des Reformers unter dynamischen Lastwechseln	97
6.1.7	Gaszusammensetzung unter CPOX-Bedingungen.....	98
6.2	Ergebnisse der Versuche zur Entschwefelung von Jet A-1	99
6.2.1	Hydrierende Entschwefelung (HDS).....	99
6.2.2	Adsorbens (SARS)	100
6.3	Kombination des Reformers mit der SOFC	101
6.3.1	Messung der U-I-Charakteristiken im Reformatbetrieb	101
6.3.2	Messung der Brenngasausnutzung im Reformatbetrieb	104
6.3.3	Autarker Betrieb des wärmeintegrierten Gesamtsystems.....	107
6.3.4	Untersuchung des Verhaltens der SOFC bei sprungartiger Reduktion des Reformat-Volumenstroms.....	111
7	Zusammenfassung und Ausblick	114
8	Anhang	120
8.1	Fehlerbetrachtung.....	120
8.1.1	Unsicherheit bei der Messung der Gaszusammensetzung.....	120

8.1.2	Unsicherheit bei der Messung der Volumenstroms	122
8.1.3	Abschätzung der Unsicherheit des Massenstroms Jet A-1 und des Luftvolumenstroms	122
8.1.4	Abschätzung des Einflusses aller Fehler auf Berechnung des Wirkungsgrads ...	123
8.1.5	Abschätzung des Einflusses aller Fehler auf die Berechnung der Brenngasausnutzung	125
8.2	Umrechnung von O/C in Luftverhältnis	127
8.3	Literaturverzeichnis	128
8.4	Veröffentlichungen	135
	Lebenslauf	136

Liste der verwendeten Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
a	Temperaturleitfähigkeit des Gasgemisches	m^2/s
a_{ij}	Anzahl der Atome des Elements i in der Komponente j des Produkts	-
A^*	empirische Konstante	s
b_i	Anzahl der Atome des Elements im Produkt	-
b_i^0	Anzahl der Atome des Elements im Edukt	-
C	Durchflusskoeffizient	-
C_p	molare isobare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{K mol})$
d	Durchmesser der Drosselöffnung	m
d	äquivalente Porengröße	m
d_h	hydraulischer Durchmesser	m
D	innerer Rohrdurchmesser stromaufwärts	m
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
F	Faraday Konstante ($9,64867 \cdot 10^7$)	C/mol
G	Gibbs'sche Freie Enthalpie	J
$\Delta_R G$	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
$H_{u, \text{Jet A-1}}$	molarer unterer Heizwert von Kerosin Jet A-1	J/mol
H_{u, H_2}	molarer unterer Heizwert von Wasserstoff	J/mol
$H_{u, \text{CO}}$	molarer unterer Heizwert von Kohlenmonoxid	J/mol
ΔH_V	molare Verdampfungsenthalpie	J/mol
H_B	molare Standardbildungsenthalpie	J/mol
i	Stromdichte	mA/cm^2
K	Gleichgewichtskonstante	-
L	charakteristische Länge, Katalysatorlänge	m
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
M	Molmasse	g/mol
\dot{n}	Molenstrom	mol/h
n	Stoffmenge	mol
Δp	Wirkdruck an der Blende	Pa
Δp	Druckabfall über die Wabe	Pa
p_1	Druck vor der Blende	Pa
P_{el}	elektrische Leistung	W

p^+	Bezugsdruck	Pa
p	Partialdruck	Pa
p	Druck	Pa
q_v	Volumendurchfluss	m^3/s
R	allgemeine Gaskonstante	$J/(K \text{ mol})$
S	molare Entropie	$J/(K \text{ mol})$
s_l	laminare Flammengeschwindigkeit	m/s
$\Delta_R S$	molare Reaktionsentropie	$J/(K \text{ mol})$
S^+	molare Standardentropie	$J/(K \text{ mol})$
T	absolute Temperatur	K
U_{rev}	reversible Zellspannung	V
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$W/(m^2K)$
U_{rev}^0	reversible Zellspannung bei Standardbedingungen	V
U_f	Brennstoffausnutzung	-
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/h
V_{Kat}	Katalysatorvolumen	m^3
\dot{V}_R	Volumenstrom Reformat	m^3/s
w	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
X	Umsatz	-
X_i	reagierende Stoff	-
z	Anzahl der Elektronen	-

Griechische Symbole:

β	Durchflusskoeffizient	-
ξ	Widerstandsbeiwert	-
η	Wirkungsgrad	-
η_s	Systemwirkungsgrad	-
η_U	Spannungswirkungsgrad, elektrochemischer Wirkungsgrad	-
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad	-
η_F	Faraday Wirkungsgrad	-
η_{SOFC}	SOFC Wirkungsgrad	-
Θ_m	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz	K
λ	Luftverhältnis	-
λ_i	Lagrange Multiplikatoren	-
μ	chemisches Potential	J/mol
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten	-
ρ	Dichte	kg/m^3
σ	Ionenleitfähigkeit	S/m

σ	Standardabweichung	je nach Größe
κ	Isentropenexponent	-
Π	Hilfsterm	

Indizes:

f	Brenngas, Brennstoff (fuel)
i	Laufindex
st	stöchiometrisch
N	Norm (1013 mbar und 273,15 K)
x	Koordinate, Molanteil C im Kraftstoff
y	Koordinate, Molanteil H im Kraftstoff
z	Koordinate

Abkürzungen

A/C	aircraft
APU	auxiliary power unit
ASTM	American Society of Testing Materials
ATR	autotherme Reformierung
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Entwickler der BET-Theorie)
CFD	Computational Fluid Dynamics
CPOX	catalytic partial oxidation
cpsi	cells per square inch
C_xH_y	Kohlenwasserstoff allgemein (x = Anzahl der C-Atome, y = Zahl der H-Atome)
DERD	Directory of Engine Research and Development
DEFSTAN	standard commercial aviation quality as defined by the UK Ministry of Defense
DPM	Discrete Phase Model
e^-	Elektron
ECS	environmental control system
EG1	Kerosin Ersatzgemisch 1
EG2	Kerosin Ersatzgemisch 2
EG3	Kerosin Ersatzgemisch 3
EROPS	Extended Range Operations
ETOPS	Extended Twin Operations
GC	Gaschromatograph

GHSV	gaseous hourly space velocity
H/C	Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnis
HDS	hydrodesulphurisation
IBP	initial boiling point
JAR	Joint Aviation Requirements
JIS	Japanese Industrial Standard
JP	Jet Propellant
JFTOT	Jet Fuel Thermal Oxidation Tester
LH2	liquid hydrogen
LHSV	liquid hourly space velocity
LTO	landing and take-off
MEA	membrane electrode assembly (Membran-Elektroden-Einheit)
NDIR	nichtdispersives Infrarotspektrometer
NTC	negativer Temperaturkoeffizient
O/C	Sauerstoff zu Kohlenstoff Verhältnis
OCV	open cell voltage (offene Zellspannung)
PAK	polyaromatische Kohlenwasserstoffe
Pe	Peclet-Zahl
PAFC	phosphoric acid fuel cell (Phosphorsäure Brennstoffzelle)
PFC	perfluorierte Kohlenwasserstoffe
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell
PLOT	porous layer open tube
ppmw	parts per million (gewichtsbezogen)
ppmv	parts per million (volumenbezogen)
Re	Reynolds Zahl
RNG	Renormalization Group
SARS	selective adsorption for the removal of sulphur
S/C	Wasserdampfverhältnis (steam to carbon ratio)
SCOT	support coated open tubular columns
SOFC	solid oxide fuel cell (oxidkeramische Festelektrolyt Brennstoffzelle)
SR	steam reforming (Dampfreformierung)
TPD	Temperature programmed desorption (temperaturabhängige Desorption)
TPR	Temperature programmed reduction (temperaturabhängige Reduktion)
UNFCCC	Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (United Nations Framework on Climate Change)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (röntgenangeregte Photoelektronen-spektroskopie)
XRD	X-ray diffraction (Röntgenbeugungsanalyse)
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid

Chemische Formeln

Al_2O_3	Aluminiumoxid
BaO	Bariumoxid
C	Kohlenstoff
CaO	Calciumoxid
CeO_2	Ceriumoxid
C_6+	Summe der Kohlenwasserstoffe größer als sechs Kohlenstoffatome
CH_4	Methan
C_2H_2	Ethin (Acetylen)
C_2H_4	Ethen (Ethylen)
C_2H_6	Ethan
C_3H_6	Propen
C_3H_8	Propan
C_4H_{10}	Butan
C_5H_{12}	Pentan
C_xH_y	Kohlenwasserstoff allgemein (x = Anzahl der C-Atome, y = Zahl der H-Atome)
CO	Kohlenmonoxid
CO_2	Kohlendioxid
H^+	Proton
HCF	Fluorkohlenwasserstoff
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser
H_2S	Schwefelwasserstoff
LaSrMnO_x	Lanthan-Strontium Manganat
N_2	Stickstoff
N_2O	Lachgas
NiO	Nickeloxid
Pb	Blei
PbO	Bleioxid
S	Schwefel
O_2	Sauerstoff
Sc_2O_3	Scandiumoxid
SF_6	Schwefelhexafluorid
SiO_2	Siliziumoxid
V_2O_5	Vanadiumoxid

Y_2O_3 Yttriumoxid

ZrO_2 Zirkonoxid

ZnO Zinkoxid

ZnS Zinksulfid

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Jahr 1997 wurde auf der Klimarahmenkonferenz der Vereinten Nationen (UNFCCC) in Kyoto beschlossen, den Ausstoß der sechs anthropogenen Treibhausgase bis zum Jahr 2012 um durchschnittlich 5,2 % unter das Niveau von 1990 zu senken (Kyoto Protokoll). Bei den „Sechs Kyoto Gasen“ handelt es sich um die direkt treibhausrelevanten Gase CO_2 , CH_4 , N_2O , perfluorierte Kohlenwasserstoffe (PFCs), Fluorkohlenwasserstoffe (HFCs), und Schwefelhexafluorid (SF_6). Für die Europäische Union wurde ein Minderungsziel von 8 % festgelegt [1]. Die Umsetzung dieses Ziels betrifft langfristig auch die Luftfahrt. Die prognostizierte Zunahme des Passagieraufkommens liegt bei 4,5 % pro Jahr (vgl. Abbildung 1-1). Geht man in den bevölkerungsreichsten Ländern der Erde Volksrepublik China und Indien von dieser Zunahme des Passagieraufkommens aus, ist eine Reduzierung der Emissionen nur durch Steigerung der Effizienz möglich.

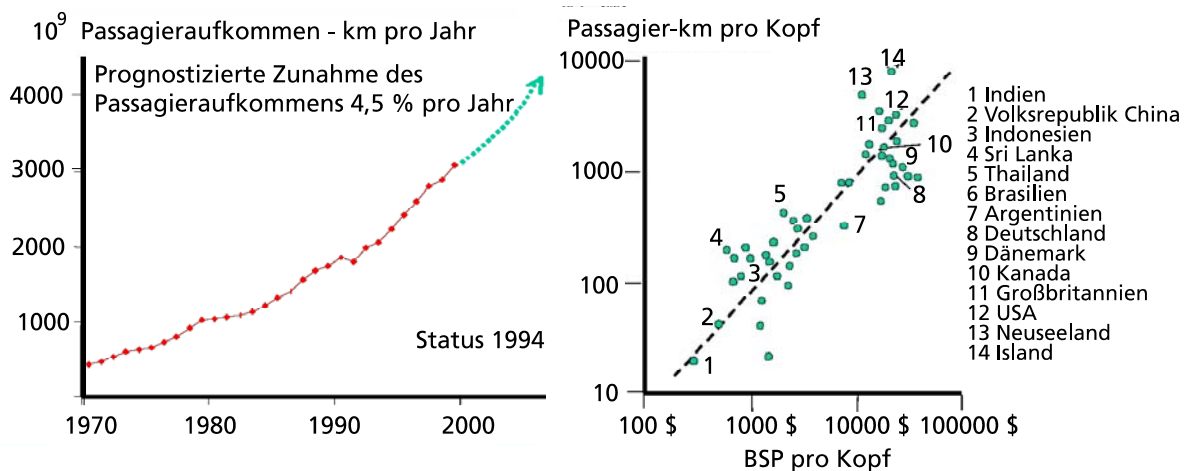


Abbildung 1-1: Prognostiziertes Passagieraufkommen und geflogene pro-Kopf-Kilometer in Abhängigkeit des Bruttonationaleinkommens (BSP) der gezeigten Länder (Status 1994) [2]

Neben CO_2 enthalten die Flugzeugemissionen unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC, CO, NO_x und SO_2 . Abbildung 1-2 zeigt den Ausstoß in Abhängigkeit der Start- und Landezyklen (LTO) ausgewählter Flughäfen. Zur Zeit werden 6 % der gesamten anthropogenen Abgasemissionen durch den Flugverkehr freigesetzt. Der Beitrag zum anthropogenen CO_2 Ausstoß aus dem Luftverkehr ist mit 2,6 % gering, 3 % aller NO_x Emissionen gehen zu Lasten der Luftfahrt [3], [4] und [5].

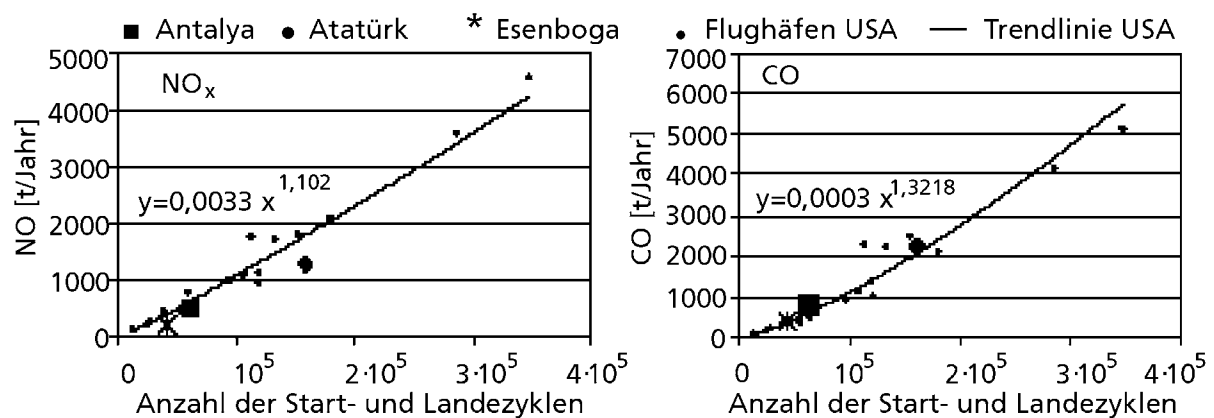


Abbildung 1-2: NO_x - und CO-Ausstoß in Abhängigkeit der Start- und Landezyklen ausgewählter Flughäfen [6]

Die Analyse einer Flugmission über 800 km bestehend aus Ein- und Ausparken, Start, Flug und Landung ergibt, dass 25 % der Gesamtemissionen während der Start- und Landephase entstehen, davon entfallen 86 % auf NO_x [7]. Fleuti et al. untersuchen die Emissionen von APUs (Auxiliary Power Unit) am Flughafen Zürich, es wurden 2003 27,54 t/a CO , 2,47 t/a unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und 23,36 t/a NO_x freigesetzt [8]. Die Gesamtemissionen am Flughafen Zürich betragen entsprechend 1456,1 t/a, 329,63 t/a und 1355,79 t/a.

Diese Zahlen zeigen, dass das größte Einsparpotential der Emissionen durch Verbesserung der Triebwerke erreicht werden kann. Aber auch die APU ist verstärkt Überlegungen ausgesetzt, wie deren Emissionen (hier spielen auch Lärmemissionen eine Rolle) reduziert werden können. Einen Beitrag dazu lieferte das zu Beginn des Jahres 2001 mit einer Laufzeit von vier Jahren gestartete, von der Europäischen Union im Rahmen von SAVE aufgelegte Projekt POA (Power Optimised Aircraft). Ziel des Projekts war die Reduzierung des Energieverbrauchs zukünftiger Passagierflugzeuge. Ein Teilprojekt beschäftigte sich mit der Erforschung eines Brennstoffzellensystems bestehend aus oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) und Kerosinreformer für Flugzeuganwendungen.

Die Versorgung des Flugzeugs mit elektrischer Energie am Boden sowie das Starten der Triebwerke ist Aufgabe der APU. Die APU ist heute eine mit Kerosin befeuerte Gasturbine. Diese Technologie verfügt über eine hohe Leistungsdichte. Gleichzeitig steht sie auch für ein hohes Maß an Lärmemissionen und geringen Wirkungsgrad. Der Ersatz durch eine Brennstoffzellen APU, die auch während des Fluges zur Entlastung der Triebwerke Strom produziert ist Gegenstand von Forschung und Entwicklung und war ausschlaggebend für die Entstehung dieser Arbeit. Ziel neben der geräuscharmen und effizienten Stromerzeugung durch Brennstoffzellen-APUs ist die Gewinnung von Wasser während des Fluges. Dies würde eine potentielle Gewichtsersparnis in Bezug auf die Baugröße der Wassertanks und somit eine Reduktion des Kraftstoffverbrauchs ermöglichen.

Die Entwicklung effizienterer Stromerzeuger an Bord wird durch den Trend im Flugzeugbau verstärkt, der auf einer intensivierte Nutzung von elektrischer an Stelle von hydraulischer und pneumatischer Energie basiert. Das „more electric aircraft“ beschreibt diese Flugzeugarchitektur, die durch einen höheren Bedarf an elektrischer Energie ausgezeichnet ist, die durch effiziente Verfahren an Bord erzeugt werden muss. Die Nutzung eines Brennstoffzellensystems basierend auf einer SOFC mit einem autothermen Reformer (ATR) zur Synthesegaserzeugung ist auf Systemebene in Bezug auf Gewicht und Bauweise eine sinnvolle Variante. Die Nutzung von Kerosin als Treibstoff für das Brennstoffzellensystem ist wegen der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur Bedingung für den Betrieb eines solchen Systems. PEM Brennstoffzellen benötigen zur Versorgung mit einem Reformer eine aufwändige Gasreinigung zur Entfernung des Kohlenmonoxids. Beim Betrieb mit einer SOFC kann das Synthesegas direkt in die Anode geleitet werden, auch das Temperaturniveau der SOFC von 750 – 800 °C steht einer direkten Kopplung von Reformer und SOFC nicht im Weg.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der stationären Anlagensimulation zu klären, welches Reformerkonzept im Hinblick auf Systemwirkungsgrad und Wasserproduktion die thermodynamisch höchste Ausbeute liefert. Die Simulation der Anlage erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets ChemCAD. Die SOFC wurde über eine real mit reinem Wasserstoff gemessene Kennlinie implementiert. Als Ersatzgemisch für Kerosin wurden drei unterschiedliche Mischungen untersucht. Zur Auswahl standen drei Systemkonfigurationen: die Dampfpreformierung mit externem Brenner sowie die autotherme Reformierung und die partielle Oxidation mit Offgasbrenner. Die Berechnung der Eduktströme Wasser, Luft und Kerosin in Abhängigkeit der Stackleistung für alle Konfigurationen bildet die Grundlage zur Ermittlung des Systemwirkungsgrads. Eine Turbine mit Generator im Offgasstrom während des Fluges kann einen nicht unerheblicher Teil an elektrischer Energie beisteuern. Die Berechnung dieses Anteils sowie die Ermittlung des maximal möglichen Massenstroms Wasser, der aus einem Brennstoffzellensystem mit autothermem Reformer gewonnen werden kann, war Aufgabe dieser Arbeit.

Die Ergebnisse der Simulation sollten so weit wie möglich durch reale Messungen belegt werden. Dazu wurden im praktischen Teil der Arbeit zwei Teststände zur autothermen Reformierung von Jet A-1 im Leistungsbereich von 1 kW und 5 kW aufgebaut. Der 1 kW-

Teststand war voll automatisiert und beinhaltete einen Porenbrenner zur Nachverbrennung des stark verdünnten Anodenoffgases der SOFC. Der Brenner wurde in den Versuchen ohne Brennstoffzelle mit Propan betrieben. Das heiße Brennerabgas wurde zur Eduktvorwärmung des autothermen Reformers verwendet. Die 5 kW Anlage war mit einem elektrischen Verdampfer ausgestattet. Der Reaktor der 5 kW Anlage zeichnete sich durch die Möglichkeit aus, sehr hohe Raumgeschwindigkeiten zu realisieren. Zur praktischen Aufgabe gehörte Auslegung, Planung, Materialrecherche, Aufbau der beiden Anlagen sowie deren Inbetriebnahme und umfassende Tests:

- Der Reformerwirkungsgrad beeinflusst den Systemwirkungsgrad. Ziel war es, einen möglichst vollständigen Umsatz des Kerosins in Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei möglichst geringem Reaktorvolumen zu erreichen. Die zu variierenden Größen bei einem autothermen Reformer sind S/C-Verhältnis, Luftverhältnis und Raumgeschwindigkeit. Die Bestimmung des Reformerwirkungsgrads und des chemischen Umsatzes unter Variation dieser Größen ermöglicht die Identifikation eines optimalen Betriebspunktes bzw. eines minimalen Katalysator- bzw. Reaktorvolumens. Das wurde an Hand von Messungen mit Metallwaben und Keramikwaben als Katalysatorträger durchgeführt.
- Zur Abschätzung der Auswirkung eines Druckabfalls im Reaktor im Falle einer technischen Störung wurde das Verhalten des autothermen Reformers bei Unterdruck (300 – 500 mbar absolut) untersucht. Hierbei wurde der Wirkungsgrad und die Zusammensetzung des Synthesegases experimentell bestimmt.
- Flugzeugsysteme unterliegen im Hinblick auf Langlebigkeit und Zuverlässigkeit sehr hohen Anforderungen, aus Wirtschaftlichkeitsgründen sind wenig Wartungsintervalle erwünscht. Die Alterung von Katalysatoren unterliegt vielen Einflüssen wie Eintrittstemperatur der Edukte, Kohlenstoffbildung, thermische Belastung und Einwirkung von Katalysatorgiften. Dies wurde in Langzeitversuchen am voll automatisierten 1 kW Teststand untersucht und im Hinblick auf Minimierung der Degradation optimiert.
- Die SOFC ist der technisch am geringsten ausgereifte Brennstoffzellentyp. Es liegen in der Literatur wenig Erkenntnisse über Interaktionen des Reformers und der SOFC im Hinblick auf Brenngasausnutzung und Leistungsfähigkeit bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen vor. Der Einfluss der Gaszusammensetzung des Synthesegases auf die Strom/Spannungskennlinien wurde durch Variation des S/C-Verhältnisses sowie einer Variation der Brenngase gezeigt. Als Brenngase standen reiner Wasserstoff, eine Mischung aus H_2 und N_2 (50/50) sowie echtes Reformat zur Verfügung. Die S/C-Variation erfolgte bei $S/C = 0,0, 1,0, 1,5$ und $1,75$. Ebenso sollte der Einfluss des Volumenstroms an Reformat sowie des Luftverhältnisses der SOFC auf den Stack durch Messung von Strom/Spannungskennlinien gezeigt werden.
- Das Brennstoffzellensystem soll autark, ohne Energiezufuhr von außen betrieben werden. Die zur Eduktvorwärmung benötigte Wärme wurde durch Nachverbrennung des stark verdünnten Anodenoffgases der SOFC bereitgestellt. Untersuchungen zur Verbrennung des verdünnten Reformats in einem Porenbrenner und zum Betrieb des Gesamtsystems mit Wärmeintegration wurden durchgeführt.

Neben der Ermittlung von Wirkungsgrad und Umsatz in Abhängigkeit von S/C-Verhältnis, Luftverhältnis, Raumgeschwindigkeit, Unterdruck und Versuchsdauer stand die genaue Analyse des Synthesegases im Hinblick auf höhere Kohlenwasserstoffe bis zu einer Länge von fünf Kohlenstoffatomen im Mittelpunkt der Arbeit. Während der Langzeitversuche erfolgte die Analyse des Kondensats in einem externen Labor (GfU), um die Qualität und Nutzbarkeit des gewonnenen Wassers zu überprüfen.

Aufgrund des weltweiten Einsatzes von Passagierflugzeugen sind die Anforderungen an Flugtreibstoffe gering. Dies zeigt sich am gesetzlich zugelassenen Schwefelgehalt von Jet A-1, der mit 3000 ppmw sehr hoch ist. Im Vergleich dazu enthält schwefelfreies Super Plus ab 2005 verbindlich 5 ppmw Schwefel. Da Schwefel sowohl für den Katalysator des Reformers als auch an der Anode der SOFC vergiftend wirkt, muss er in einer vorgeschalteten Entschwefelung entfernt werden. Hierbei bestand die Aufgabe dieser Arbeit darin, technisch etablierte

Möglichkeiten der Entschwefelung zu recherchieren, sowie zwei Anlagen zur Entschwefelung von Kerosin Jet A-1 auszulegen, zu planen und aufzubauen. Die zwei Konzepte sind Adsorption der flüssigen, schwefelhaltigen Komponente und hydrierende Entschwefelung. Die Funktion der Konzepte sollte mit kommerziellem Jet A-1, das am Flugplatz Freiburg erworben wurde, nachgewiesen werden. Bei der adsorptiven Entschwefelung wurde der Einfluss des Volumenstroms des Kerosins und bei der hydrierenden Entschwefelung der Einfluss des Partialdrucks des Wasserstoffs am Eintritt der Entschwefelung auf den resultierenden Schwefelgehalt untersucht. Die flüssigen Proben des Kerosins wurden in einem externen Labor (GfU) auf ihren Schwefelgehalt hin analysiert.

Da eine gleichmäßige Durchmischung der flüssigen und gasförmigen Edukte im autothermen Reformier Grundlage für eine lange Lebensdauer des Katalysators ist, wurde an Hand der Geometrie des 5 kW-Reaktors für den Arbeitspunkt $S/C = 1,5$, $\lambda = 0,3$ und Raumgeschwindigkeit $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$ eine Strömungssimulation mit dem CFD-Software-Paket Fluent durchgeführt. Ziel der Simulation war die orts aufgelöste Berechnung von S/C-Verhältnis und Luftverhältnis in der Katalysatoreintrittsebene, sowie die Verweilzeit der eingedüsten Kerosintröpfchen im Mischraum des Reaktors.

Introduction

1997 on the Kyoto Conference it was decided, that the emission of anthropogenous green house gases must be reduced until 2012 by 5.2 % below the level of 1990. The „six Kyoto gases“ are CO_2 , CH_4 , N_2O , perfluorinated hydrocarbons, fluorinated hydrocarbons and sulphur hexafluoride (SF_6). In the European Union a reduction of 8 % is planned [1]. The realisation of this goal will also affect aircraft, having strongly increasing revenue passenger numbers. The predicted growth is 4.5 % per annum (figure 1-1). Regarding the growth in countries like India or the PR China emissions can only be reduced by increasing the efficiency of aircraft systems.

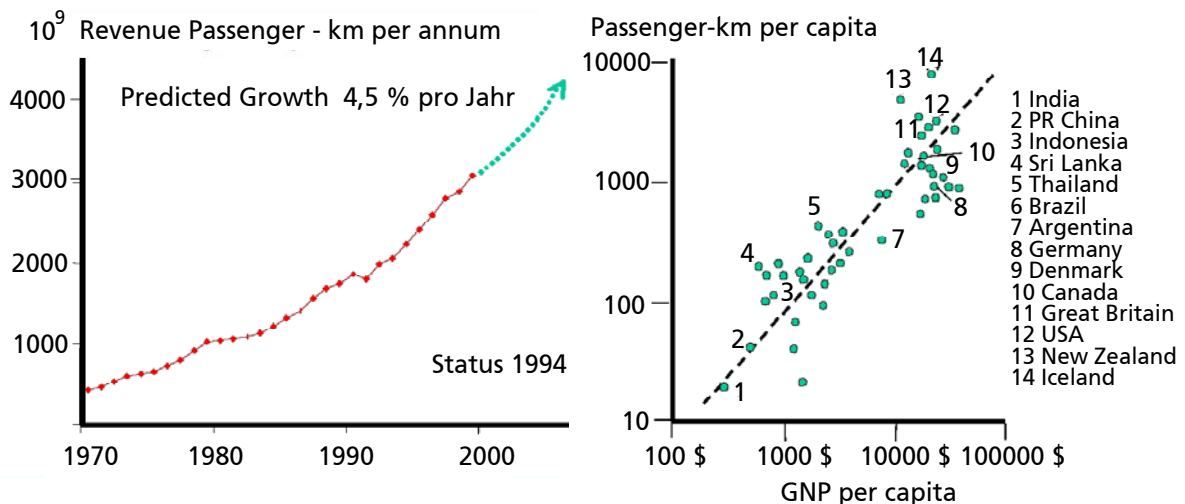


Figure 1-1: Predicted passenger revenue and passenger-km per capita as a function of GNP per capita (status 1994) [2]

Besides CO_2 the emissions mainly consist of unconverted hydrocarbons HC, CO, NO_x and SO_2 . Figure 1-2 shows the emissions at selected airports as a function of the landing and take-off cycles. Today only 6 % of the anthropogenous emissions are made by air traffic. The contribution of CO_2 to worldwide emissions is low with 2.6 %. To the worldwide NO_x emissions 3 % are contributed by aircraft [3], [4] and [5].

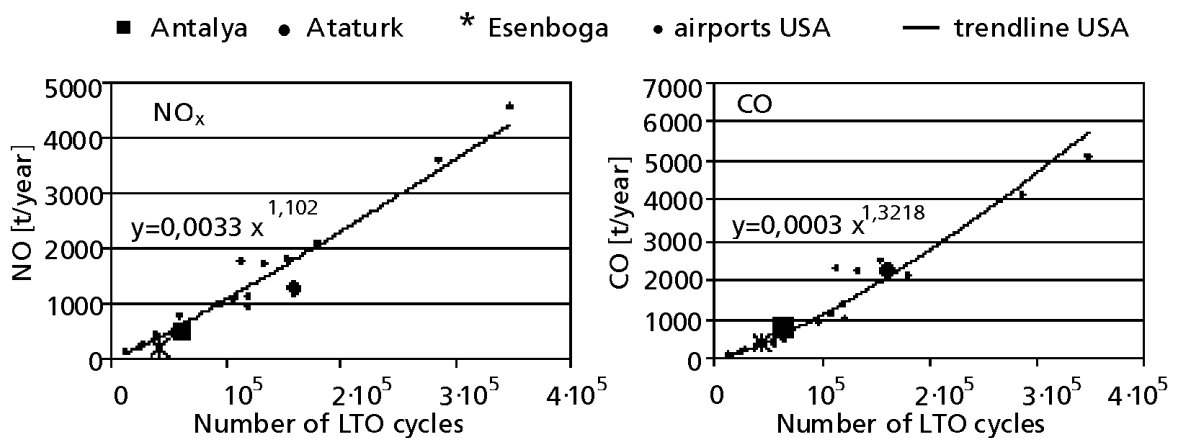


Figure 1-2: NO_x und CO emissions as a function of the annual number of LTO cycles

It has been shown that for modern twin-engine transport operation over a 800 km range approximately 25 % of the emissions are produced during the take off and landing cycle.

Approximately 86 % of the total emissions are NO_x [7]. Fleuti et al. investigated the emissions of APUs at Zurich airport, in 2003. They amounted to 27,54 t/a CO, 2,47 t/a unconverted hydrocarbons HC and 23,36 t/a NO_x [8]. The total emissions at Zurich airport added up to 1456,1 t/a, 329,63 t/a and 1355,79 t/a, respectively. These numbers show, that most of the emissions were released by the main engines, therefore having the largest potential for reduction of emissions. The APU (auxiliary power unit) is more and more in the focus how their emissions can be reduced. The supply of electric energy on ground and the generation of pressurised air for start-up of the main engines is accomplished by the auxiliary power unit. This technology is attributed to a high energy density but also a low efficiency and high noise emissions. The replacement by a fuel cell system, which can provide electrical energy during the flight mission is part of research and development activity and was originating this work. Besides silent and efficient generation of electricity by fuel-cell-APUs the development is aiming the production of water during the flight. Smaller sizing of the water tanks benefits the specific fuel consumption.

To examine these issues, in 2001, a Project called POA (Power Optimised Aircraft) was started in the frame of SAVE, founded by the European Union. The objective of POA was to reduce the energy consumption of passenger planes. A subtask of POA was dealing with the research of a fuel cell system consisting of a solid oxide fuel cell (SOFC) and a kerosene reformer for aircraft applications.

The development of more efficient generator systems for electrical energy is enforced by the trend in aircraft manufacturing to stronger use electrical energy instead of hydraulic or pneumatic energy. The 'more electric aircraft' describes a future architecture that is attributed to a higher demand of electric energy, that is generated on board. 'More electric aircraft' architectures are preferred, due to weight and control issues. The implementation of a fuel cell system based on a solid oxide fuel cell and an autothermal reformer for syngas production is in terms of weight and design an interesting alternative. Generation of hydrogen from Jet A-1 is necessary because of a lacking hydrogen infrastructure. PEM fuel cells need a complex system to clean up the syngas from CO to levels of 50 ppmw and below. The anode of a SOFC can be supplied directly with the reformer gas, the temperature level of app. 750 °C also fits the autothermal reformer syngas conditions.

The subject of this work was to identify the most efficient reformer concept in terms of water production and electrical efficiency by calculating the thermodynamic equilibrium. The stationary system simulation was accomplished with the software package ChemCAD. The SOFC was implemented by an I/V-characteristic measured with pure hydrogen. Three surrogate mixtures of kerosene were examined. Three system architectures were examined: steam reforming with an external burner, autothermal reforming and partial oxidation with an offgas burner for combustion of unconverted hydrogen and carbon monoxide from the SOFC. The calculation of the educt streams water, air and Jet fuel were the basis for the evaluation of the system efficiency. A turbine with generator, placed in the offgas stream during the flight can contribute additional electrical energy to the aircraft systems. The calculation of this fraction and the maximum possible water gain for a fuel cell system with autothermal reformer was also subject of this work.

To validate the results from system simulation in the practical part of this thesis two test rigs for autothermal reforming of Jet fuel were build up in the power range of 1 kW and 5 kW. The 1 kW test rig was fully automated and equipped with a porous burner for combustion of strongly diluted anode offgas from the SOFC. During the tests without the fuel cell the burner was fed with propane. The enthalpy of the burner offgas was used to preheat the educts of the autothermal reformer. The 5 kW test rig was equipped with an electrical evaporator. It was possible to realise high space velocities in the reactor of this test rig. The practical work of this contribution included the calculation, design, component research and the beginning of operation of both test rigs as well as the start-up and comprehensive tests:

- The reformer efficiency influences the system efficiency. Complete conversion of Jet A-1 at minimum reactor volume is wanted, therefore the reforming behaviour at varying steam-to-carbon ratio, air ratio and gaseous hourly space velocity was performed. This variation enables the identification of an optimum operating point and minimum catalyst or

reactor volume. This was accomplished with metal and ceramic honeycomb catalyst support with the 5 kW test rig.

- In case of a failure of the system the pressure in the reactor is susceptible to a rapid pressure drop to values of 300 – 500 mbar (abs.). The analysis of the behaviour of the reformer under low pressure conditions and the effect of the pressure drop on temperatures in the reactor, gas composition and system efficiency was done experimentally in this contribution.
- In terms of reliability and durability aircraft systems are exposed to serious requirements. Due to economic aspects maintenance time shall be avoided. Catalyst ageing is depending on many aspects like carbon formation, fuel composition or temperature in the reactor. Therefore the ageing of reforming catalysts was investigated under varying temperatures of the educts and cell size of the catalyst support. This was accomplished with long-term measurements in the fully automated 1 kW test rig.
- The SOFC is the least mature type of fuel cell, in literature there is not very much written about interactions of a reformer-fuel-cell-system in terms of fuel utilisation or electrical efficiency of fuel cells running on syngas of several gas compositions. The influence of the gas composition accomplished by varying the steam-to-carbon ratio and the type of fuel gas was investigated by measuring the I/V-characteristics. The available fuel gases were pure hydrogen, a mixture of H₂ and N₂ (50/50) and real reformat. The influence of the air-ratio of the SOFC or different volume flows on SOFC performance was investigated by measuring the I/V-characteristics of the stack consisting of 14 cells.
- The fuel cell system shall be operated self-sufficiently without energy supply besides Jet fuel. The energy needed to evaporate and preheat the educts for reformer and fuel cell was provided by combustion of the unconverted anode offgas of the SOFC. Investigations on combustion of highly diluted offgas in a porous burner was carried out as well as the build up of a heat integrated fuel cell system and measurements with the fuel cell stack.

Besides the determination of efficiency and chemical conversion as a function of S/C-ratio, air ratio, space velocity, vacuum conditions and test duration, a detailed analysis of the synthesis gas regarding larger hydrocarbons up to five carbon atoms was performed. During the long term measurements an analysis of the condensate from the reformat was done in an external laboratory, to learn about the quality and usability of the gained water on board.

Because of the worldwide operation of passenger planes the requirements for kerosene are very low. The allowed sulphur content amounts to 3000 ppmw. In comparison to this, Super Plus contains 5 ppmw of sulphur since 2005. Sulphur is poisoning the reforming catalyst and the anode structure of the SOFC. Therefore a cleanup device must be build upstream the reformer. Here the subject of this contribution was to research existing desulphurisation methods and to calculate, design and build up two test rigs for desulphurisation of Jet A-1. The two concepts were adsorption of liquid sulphur compounds and hydrodesulphurisation (HDS) with commercial catalysts. The functionality of the concepts were approved with commercial Jet A-1 from Freiburg airport. During the tests with the adsorptive desulphurisation the volume flow of Jet A-1 was varied, during the tests with the HDS the partial pressure of the hydrogen fed into the HDS reactor was varied. The sulphur contents of the resulting liquid Jet fuel samples were analysed in an external laboratory (GfU).

Perfect mixture of the gaseous and liquid educts of the autothermal reformer is the basis for extended catalyst endurance. Therefore a CFD Simulation was performed with the software package Fluent for the geometry of the 5 kW reactor and parameters as follows: S/C = 1,5, $\lambda = 0,3$ und space velocity GHSV = 50000 h⁻¹. The objective was to calculate the spatial distribution of the steam-to-carbon-ratation S/C and the air ratio λ in the catalyst inlet plane and the particle residence time of the Jet fuel droplets in the mixing chamber of the reactor.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stromerzeugung im Flugzeug

2.1.1 Triebwerksturbinen

In heutigen Verkehrsflugzeugen dienen rund 10 % der Triebwerksleistung dazu hydraulische oder pneumatische Systeme des Flugzeugs mit Energie zu versorgen, elektrischen Strom zu produzieren, oder die Klimaanlage zu betreiben. Dieser Anteil soll vorwiegend durch intelligenteres Energiemanagement reduziert werden [9].

Im Flug erfolgt die Stromerzeugung an Bord über die beiden Haupttriebwerke. Der Wirkungsgrad liegt heute bei ca. 40-45 % [10]. Zukünftige Technologien wie rekuperative Triebwerke versprechen noch mal einen um 20 –25 % geringeren spezifischen Kraftstoffverbrauch (Abbildung 2-1). Damit wäre ein Wirkungsgrad von 54 % während des Fluges möglich. Mit diesem Wirkungsgrad muss eine Brennstoffzellen-APU für die Anwendung in der Luftfahrt konkurrieren. Rekuperative Triebwerke, auch Wärmetauschertriebwerke genannt, sind mit einer Zwischenkühlung im Verdichter und einem Wärmeübertrager im Abgasstrahl ausgestattet. Mit ihnen kann der thermische Wirkungsgrad des Triebwerks sowohl durch die Zwischenkühlung (dadurch geringere Abhängigkeit des thermischen Wirkungsgrads vom Verdichterdruckverhältnis) als auch durch die Nutzung der Wärmeenergie des Abgasstrahls deutlich verbessert werden. In der Literatur werden potentielle Wirkungsgrade eines Brennstoffzellensystems basierend auf SOFC und autothermem Reformer während des Flugbetriebs mit 75 % beziffert. Für den Betrieb am Boden nennt Daggett [10] einen Wirkungsgrad von 60 %. Im Flug kann bei Verwendung eines Hybridsystems, bestehend aus Brennstoffzelle und Turbine mit Generator ein höherer Systemwirkungsgrad erzielt werden, da die Entspannung des heißen Offgases auf einen geringeren Umgebungsdruck erfolgt.

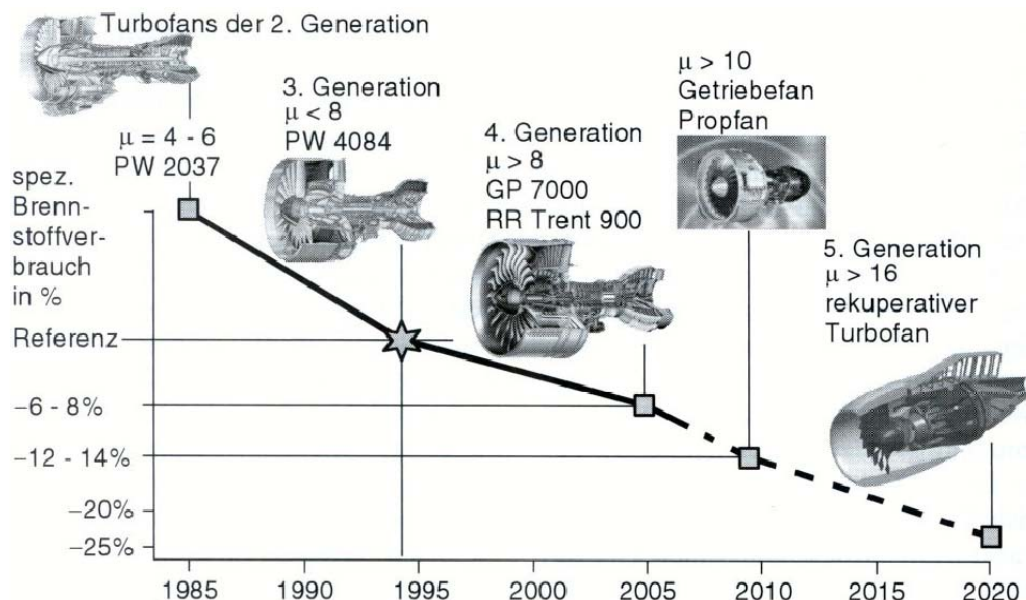


Abbildung 2-1: Bisheriger und zukünftiger spezifischer Kraftstoffverbrauch von Flugzeugtriebwerken [11]

2.1.2 Auxiliary Power Unit (APU)

Die APU, auch Hilfstriebwerk genannt, besteht aus einer autonomen Gasturbine und ist in der Regel im Heckkonus des Flugzeugs installiert. Die APU übernimmt die Versorgung des Flugzeugs mit Druckluft und elektrischer Energie. Am Boden liefert sie Druckluft für den Triebwerksstart und die Klimaanlage des Flugzeugs sowie elektrische Energie für das Bordnetz. Während des Flugs dient sie bis zu einer Flughöhe von 12000 m als Reserve für Druckluft und elektrische Energie, falls eines der Haupttriebwerke ausfällt. Ab einer Höhe von 12000 m ist aufgrund der geringen Außentemperatur ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) das Starten der APU erschwert. Nach den sog. EROPS/ETOPS Regeln (Extended Range Operations/Extended Twin Operations) müssen an Bord eines Flugzeugs immer zwei voneinander unabhängige Systeme zur Stromerzeugung vorhanden sein. Beim Ausfall eines der Haupttriebwerke übernimmt die APU dann dessen Aufgabe, sie lässt sich mit den bordeigenen Batterien starten.

Die größten Hersteller von Hilfstriebwerken sind die Firmen Honeywell, Hamilton Sundstrand und Pratt und Whitney (PWC) [11]. Die Leistung ist mit 100 bis 300 kW, je nach Flugzeuggröße, vergleichsweise niedrig. Der Wirkungsgrad einer solchen APU auf Basis einer Gasturbine ist mit 15 % gering [12]. Die Lärmemissionen der hochdrehenden Gasturbinen ($8000 - 64000\text{ min}^{-1}$) sind sehr hoch.

Aus diesen Gründen wird nach neuen Technologien zur Stromerzeugung in Flugzeugen gesucht. Jedoch sind die Anforderungen, die an eine APU gestellt werden sehr groß [13]. Es soll ein selbststartendes, autonomes System sein, und die Startzeit soll weniger als 2 min betragen. Die Überkapazität soll wie bei den Batterien 125 % für 5 min und 170 % für 5 s betragen, es wird eine Lebensdauer von 10000 h erwartet.

Die Leistungsdichte einer heutigen APU beträgt ca. $1\text{ kg/kW}_{\text{el}}$ (nach [11] Gewicht einer APU von Allied Signal 130 kg trocken, bei einer Wellenleistung von 335 kW). Das ist auch die geforderte Leistungsdichte der Flugzeugbauer für Reform-Brennstoffzellensysteme.

2.1.3 Ram-Air-Turbine

Moderne Verkehrsflugzeuge verfügen heute meist über einen Generator zur Notstromversorgung, der durch einen Propeller vom Fahrtwind angetrieben wird (Air-Driven-Generator oder Ram-Air-Turbine). Im Notfall (Ausfall der elektrischen Versorgung bzw. Totalausfall der Triebwerke) wird der Generator automatisch ausgefahren bzw. kann auch manuell vom Cockpit ausgeklappt werden. Die Ram-Air-Turbine ist im Prinzip ein Drehstromgenerator und kann eine Leistung abgeben (5 kW), die ausreicht, um eine Hydraulikpumpe anzutreiben sowie die essentiellsten Instrumente und Computer mit Strom zu versorgen. In heutigen Passagierflugzeugen werden Ruder hydraulisch verstellt. Die Drehzahl des Generators wird durch automatische Blattverstellung konstant gehalten. Beim Airbus A320 ist dieser luftstromgetriebene Notgenerator an der Rumpfunterseite angebracht. Er kann nach dem Ausfahren nur am Boden wieder eingeklappt werden.



Abbildung 2-2: Ausgeklappte Ram-Air-Turbine Boeing 777 (links) und Airbus 320 (Mitte) und Dornier 728 (rechts) [14]

2.1.4 Batterien

Ein modernes Verkehrsflugzeug verfügt außerdem über Batterien als Notstromaggregat. Die Batterien liefern auch die elektrische Energie zum Starten der APU und müssen im Notfall die Energieversorgung der essentiellen Systeme bis zur Landung übernehmen. Die Notstromversorgung muss während des Fluges sofort verfügbar sein, was die Verwendung einer SOFC mit Kerosinreformer ausschließt. Der Leistungsbereich liegt bei ca. 50 kW und es werden laut JAR-25 [15] Überkapazitäten von 125 % für 5 min und 170 % für 5 s verlangt.

2.2 Auswahl des Flugtreibstoffs

2.2.1 Reiner Wasserstoff

Aufgrund der Treibhausproblematik und der zunehmenden Verknappung der Mineralölressourcen hat auch die Luftfahrtindustrie begonnen, nach alternativen Treibstoffen für Flugzeuge zu suchen. So wurde in den 90er Jahren das Projekt „Cryoplane“ unter der Leitung von „Daimler-Benz Aerospace Airbus“ gestartet.

Cryoplane ist eine Kooperation von 15 Unternehmen, die sich zum Ziel gesetzt haben, die Nutzung von flüssigem Wasserstoff (LH₂) und verflüssigtem Erdgas als Flugtreibstoff in der zivilen Luftfahrt zu untersuchen [16]. Zur Verflüssigung muss der Wasserstoff auf eine Temperatur von -253 °C heruntergekühlt werden. Gemäß der Studie geschieht das am Boden, die Tanks an Bord des Flugzeugs müssen dann ausreichend gut isoliert sein, um Wasserstoff für eine Dauer von 12 h bereitzustellen. Dies stellt eine große Herausforderung für die Wärmedämmung der Treibstofftanks dar.

Der massenbezogene Energieinhalt von Wasserstoff ist um den Faktor 2,8 größer als der von Kerosin (LHV = 43,2 MJ/kg [17]). Das dafür aufzubringende Volumen der Tanks ist jedoch um den Faktor 4 größer als bei Kerosin. Eine Integration der Treibstofftanks in die Tragflächen ist bei der Verwendung von flüssigem Wasserstoff nicht möglich. Um das Eindringen von Sauerstoff zu verhindern müssen die Tanks mit mindestens 1 bar Druck beaufschlagt werden. Aufgrund des Oberflächen/Volumen Verhältnisses sollten runde oder zylindrische Tanks verwendet werden. Abbildung 2-3 zeigt die Integration der Kraftstofftanks auf dem Rumpf des Flugzeugs [18].

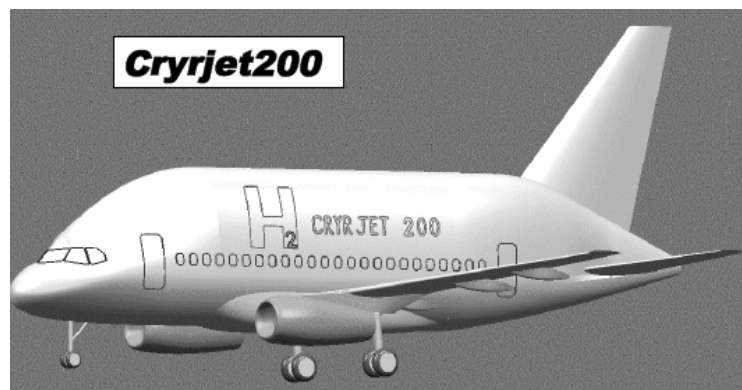


Abbildung 2-3: Ergebnis der Designstudie zur Anordnung der Wasserstofftanks im Flugzeug [18]

Die Vorteile von Wasserstoff als Treibstoff sind:

- LH₂ brennt schneller ab als Kerosin,
- es bildet sich kein Flammentepich bei Auslaufen der Tanks,

- geringere Flammtemperatur als Kerosin,
- geringere Emissionen und
- geringere Masse.

Die Nachteile der Nutzung von Wasserstoff als Flugtreibstoff sind:

- größeres Tankvolumen,
- daher größere Triebwerke,
- neue technische Konzeption von Verkehrsflugzeugen und
- hoher Energieaufwand zur Verflüssigung des Wasserstoffs.

Bei der Nutzung von reinem Wasserstoff als Treibstoff entstehen neben reinem Wasser durch Oxidation des Stickstoffs in der Luft bei hohen Temperaturen nur Stickoxide (NO_x). Wasser hat wie Kohlendioxid ein treibhausschädigendes Potential, jedoch ist dieses sehr stark von der Flughöhe abhängig. Abbildung 2-4 zeigt den Verlauf des treibhausschädigenden Potentials bei der Verwendung von Kerosin Jet A-1, Methan und flüssigem Wasserstoff als Treibstoff. Das treibhausschädigende Potential von CO_2 wurde willkürlich als 100 % definiert. Die Verweilzeit von CO_2 liegt in der Atmosphäre, unabhängig von der Höhe bei ca. 100 Jahren, für Wasser in Bodennähe ergibt sich eine Verweilzeit von 3-4 Tagen, in der Stratosphäre (im Polarbereich 10 km, sonst 18 – 50 km) jedoch bei 0,5-1 Jahr. Das treibhausschädigende Potential ist hier bei Ausstoß von reinem Wasser größer als das von CO_2 . Den durchgezogenen Linien liegt ein von der Flughöhe unabhängiger Kraftstoffverbrauch zu Grunde. Bei den gestrichelten Kurvenverläufen wurde der, mit zunehmender Flughöhe geringere Verbrauch aufgrund des geringeren Luftwiderstands mit in die Betrachtung eingezogen. Die Emissionen aus dem Luftverkehr sind also besonders klimawirksam, da sie in typischen Reiseflughöhen nicht nur über den CO_2 Effekt sondern auch durch Ozon- und Kondensatstreifenbildung zum Treibhauseffekt beitragen [19].

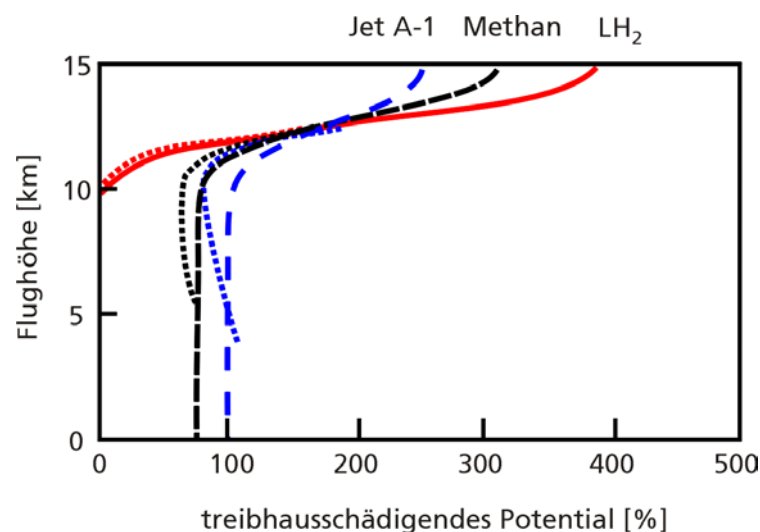


Abbildung 2-4: Treibhausschädigendes Potential der Emissionen bei der Nutzung von flüssigem Wasserstoff, Flüssiggas und Kerosin [20]

Die Nutzung von Brennstoffzellen in wasserstoffbetriebenen Flugzeugen zur Stromerzeugung liegt auf der Hand. In Verbindung mit Wasserstoff als Flugtreibstoff bietet es sich an, eine Polymerelektrolytmembran (PEM) Brennstoffzelle zu verwenden. Die Einführung von Wasserstoff als Flugtreibstoff wird nicht vor dem Jahr 2040 erwartet. Solange Jet A-1 als Treibstoff verwendet wird, muss die Versorgung einer Brennstoffzelle in einer Flugzeuganwendung über die Reformierung von Kerosin erfolgen. In Verbindung mit Reformern wird aufgrund der guten CO-Verträglichkeit eine oxidkeramische Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) bevorzugt.

2.2.2 Kerosin

Die Bezeichnung Kerosin kommt von griechisch „keros“ = Wachs, Kerosin wird aufgrund seiner Eigenschaften (Heizwert, Verbrennungsenthalpie, Zusammensetzung, Viskosität und Zündverhalten) als Flugtreibstoff genutzt.

2.2.2.1 Zusammensetzung und Summenformel

In konventionellen Passagierflugzeugen soll die Wasserstofferzeugung über Reformierung des entschwefelten Kerosins erfolgen. Dafür sind Siedebereich, Zusammensetzung und der Aromatengehalt prozessbestimmend.

Düsenkraftstoffe werden zum überwiegenden Teil aus Rohöl gewonnen. Das Rohöl wird durch atmosphärische Destillation in Fraktionen mit unterschiedlichen Siedebereichen aufgetrennt. Als Naphtha (Rohbenzin) wird die leichtersiedende, unbehandelte Rohölfraction mit einem Siedebereich von 35 °C bis 210 °C und als Mitteldestillat die Fraktion im Siedebereich von 180 °C bis 360 °C bezeichnet. Aus Naphtha werden Ottokraftstoff, Spezial- und Testbenzine und Flugbenzin für Flugzeuge mit Kolbenmotoren gewonnen. Die Mitteldestillatfraktion wird weiter in Petroleum bzw. Fluggasturbinentreibstoff (Siedebereich 150 – 300 °C) und Diesellokraftstoff bzw. leichtes Heizöl (Siedebereich 200 – 360 °C) unterteilt. Wurden Fluggastreibstoffe früher allein durch Destillation geeigneter Rohölsorten gewonnen („straight run fuels“), so handelt es sich heute meist um Gemische von „straight run“ Fraktionen und chemisch umgewandelten bzw. veredelten Komponenten aus dem Hydrocracking oder Hydrotreating. Die sogenannten „wide-cut fuels“ oder „naphtha-type jet fuels“ sind Gemische von Naphtha und Petroleum mit einem weiten Siedebereich, „kerosene-type jet fuels“ sind qualitativ hochwertige Petroleumfraktionen mit relativ engem Siedebereich und hohem Flammpunkt.

Die wichtigsten heute gebräuchlichen Fluggastreibstoffe sind: Jet A-1, Jet A, Avtur, JP-8 und JP-5. Hierbei handelt es sich nicht um Gemische aus einzelnen Kohlenwasserstoffen mit definierter Zusammensetzung, sondern um Raffinerieprodukte, die durch eine Liste von Anforderungen gekennzeichnet sind. Die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Rohölsorten führen dazu, dass Chargen der gleichen Kerosinsorte in ihren Eigenschaften deutlich differieren können, was das Auffinden typischer Werte von Stoffeigenschaften erschwert.

Jet A-1 ist das hauptsächlich in der zivilen Luftfahrt verwendete Kerosin für Düsentriebwerke außerhalb der USA. Die Spezifikationen sind in der Norm ASTM D1655 [21] und verschiedenen anderen länderspezifischen Regelwerken, die sich nur wenig von der amerikanischen Norm unterscheiden, festgelegt.

Jet A und Jet A-1 unterscheiden sich in ihrer gemeinsamen Spezifikation ASTM D1655 nur hinsichtlich des unterschiedlichen Stockpunktes (-47 °C für Jet A-1 gegenüber -40 °C für Jet A). Die geringeren Anforderungen bei Jet A tragen den hierfür weniger geeigneten Rohölsorten in den USA Rechnung. Deshalb ist Jet A der hauptsächlich verwendete kommerzielle Düsenkraftstoff innerhalb der USA.

Avtur entspricht der britischen Militärspezifikation DEFSTAN 91/91 (früher DERD 2494) [22], die weitgehend die gleichen Grenzwerte wie die amerikanische Spezifikation für Jet A-1 angibt. Geringe Unterschiede gibt es z. B. beim zulässigen Aromatengehalt.

JP-8 (jet propellant no. 8) nach einer US-Militärspezifikation ist das in der westlichen Welt hauptsächlich für militärische Flugzeuge, die vom Land aus operieren, verwendete Kerosin. Es entspricht weitestgehend dem Jet A-1, dem zur Verbesserung der Eigenschaften Zusätze in geringen Mengen beigemischt werden.

JP-5 ist ein Kerosin mit hohem Flammpunkt (min. 60 °C im Vergleich zu 38 °C bei Jet A-1). Es kommt aus Sicherheitsgründen in Militärflugzeugen zum Einsatz, die von Flugzeugträgern aus operieren.

Für die Auslegung der Reformierungsanlage werden im weiteren wegen der weiten Verbreitung im zivilen Sektor und der Ähnlichkeit zu Jet A, Avtur und JP-8 die Stoffdaten von

Jet A-1 zugrunde gelegt. Nach Shepherd et al. [23] besteht Jet A aus Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, die sich im Wesentlichen den drei Klassen Alkane, Cycloalkane und Aromaten zuordnen lassen (Alkane = unverzweigte kettenförmige Kohlenwasserstoffe, Cycloalkane = ringförmige Kohlenwasserstoffe, deren C – Atome durch Einfachbindungen zusammengeschlossen sind, Aromaten = ringförmige Kohlenwasserstoffe, die sehr stabil sind).

Der Hauptanteil entfällt auf Verbindungen mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen. Meist findet sich auch noch ein geringer Anteil Alkene (Alken = Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen) in der Größenordnung von 1 Gew.-%. Diese sind aufgrund der hohen Reaktivität der Doppelbindung und der daraus resultierenden Verschlechterung der Lagerfähigkeit unerwünscht.

Die genaue Zusammensetzung hängt sehr stark von der Herkunft des Rohöls ab. Rachner [17] untersuchte eine Vielzahl von Publikationen auf die Zusammensetzung und die Stoffeigenschaften von Kerosin und besonders Jet A-1. Danach schwankt der Gehalt an Alkanen zwischen 30 und 75 Vol.-%, an Aromaten zwischen 5 und 22 Vol.-% und an Cycloalkanen zwischen 10 und 65 Vol.-%. Der Aromatengehalt wird nach ASTM D1655 [21] auf maximal 22 Vol.-% begrenzt, da diese gegenüber den Alkanen und Cycloalkanen bei der Verbrennung eine größere Tendenz zur Rußbildung zeigen. Der Mittelwert für den Gehalt an Monoaromaten lässt sich mit ca. 18 Vol.-%, der Diaromatengehalt mit ca. 1,5 Vol.-% angeben.

Bernabei et al. [24] untersuchen 10 Jet A-1 Proben auf ihren Gehalt an polyzyklischen Aromaten (PAK). Dazu verwenden sie einen Gaschromatographen mit Massenspektrometer. Das Ergebnis bewegt sich zwischen 11,91 und 15,75 Vol.-% polyaromatischer Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an PAKs hat einen großen Einfluss auf die Reformierung von Jet A-1, weil sie bei der Reformierung entscheidend an Rußbildung beteiligt sind.

Dror [25] untersucht Kerosin im Hinblick auf Ablagerung in verschiedenen Bodenschichten und identifiziert folgende Stoffe als die Hauptbestandteile von Kerosin. Tabelle 2-1 zeigt einen Überblick der Stoffe, ihrer Stoffgruppe und Molmassen.

Tabelle 2-1: Hauptbestandteile von Kerosin [25], [26]

Name	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Kohlenwasserstoff	Siedepunkt [°C]
p-Xylol	C_8H_{10}	106,17	Aromat	138
n-Nonan	C_9H_{20}	128,26	Alkan	151
n-Propylbenzol	C_9H_{12}	120,19	Aromat	159
n-Dekan	$C_{10}H_{22}$	142	Alkan	174
Trimethylbenzol	$C_{10}H_{14}$	134,21	Aromat	198
Tetramethylbenzol	$C_{10}H_{14}$	134,21	Aromat	198
n-Undekan	$C_{11}H_{24}$	156,32	Alkan	198
n-Dodekan	$C_{12}H_{26}$	170,34	Alkan	215
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,17	Aromat	218
n-Tridekan	$C_{13}H_{28}$	184	Alkan	235
Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	142,2	Aromat	245
n-Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	198,40	Alkan	253
n-Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	212,42	Alkan	270

Zur Verbesserung der Stoffeigenschaften werden dem Rohkerosin Additive in geringen Mengen zugemischt (meist ppm Bereich) [27]. Dazu gehören Antioxidantien zur Vermeidung der Bildung von z.B. Peroxiden, die Elastomere im Kraftstoffsystem angreifen können. Metall Deaktivatoren dienen der Unterbindung katalytischer Reaktion mit in Spuren im Kraftstoff enthaltenen Metallen. Substanzen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit sollen

elektrostatische Aufladung und Funkenbildung in der Kraftstoffleitung verhindern. Korrosionsschutzmittel erhöhen die Lebensdauer der Tanks und Leitungen, und Schmiermittel verbessern die Schmierwirkung des Kraftstoffs in Pumpen, wo metallische Oberflächen aufeinander reiben. Frostschutzmittel werden zugesetzt, um Eisbildung während des Fluges zu vermeiden [28], obwohl bei modernen Verkehrsflugzeugen die Kraftstofffilter in der Regel elektrisch beheizt sind. Die thermische Stabilität von Jet A-1 ist wichtig, weil der Kraftstoff auch zur Kühlung der Klimaanlage, der Hydraulikflüssigkeit und des Motorenöls dient. Zur Erhöhung der thermischen Stabilität werden vorwiegend im militärischen Bereich Additive zugesetzt. Das muss jedoch gesondert gekennzeichnet sein (z.B. JP8+100).

Tabelle 2-2 gibt einen Überblick der Additive ihrer Funktion und Auswirkung auf die Reformierung. Alle genannten Stoffe werden in äußerst geringen Mengen eingesetzt und sollten den Reformierungsprozess kaum negativ beeinflussen.

Tabelle 2-2: Additive in Jet A-1 [29]

Funktion des Additivs	Substanz	Einfluss auf Reformierung
Antioxidantien	2,6-Ditertiär-butylphenol 2,6- Ditertiär-butyl-4-methyl	kaum Einfluss, enthält C, H, O
Metall Deaktivator	N,N'-Disalicyliden-1,2-Propandiamin	kaum Einfluss, enthält N, C, H, O
Substanzen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit	Stadis®450: eine Mischung aus 40-50 % Toluol, 0-5 % Isopropylalkohol und DBSA (Dodecyclobenzol Sulfonsäure) [27]	Katalysatorgift, da Schwefel enthalten
Korrosionsschutzmittel Schmiermittel	Hitec 580, Hitec 4745 langkettige Fettsäuren; Nalco 5403: Gemisch aus 2,4-Dimethyl-6-tertiär-butylphenol und 4-Methyl-2,6-ditertiärbutylphenol	kaum Einfluss, enthält C, H, O
Frostschutzmittel	Diethylenglycolmonomethylether (DEGME)	kaum Einfluss enthält C, H, O

Die thermische Stabilität von Jet A-1, die besonders im Zusammenhang mit der Auslegung des Kerosinverdampfers und Förderung des gasförmigen Treibstoffs sowie zur Beurteilung der Bildung von Ablagerungen im kerosindurchflossenen Teil der Anlage wichtig ist, wird nach ASTM D3241 (JFTOT Test) untersucht. Das unter Druck stehende flüssige Kerosin darf dabei bis 260 °C in einem mehrstündigen Test nur minimale Ablagerungen auf Stahl hinterlassen. Die Temperatur von Rohrwandungen, die mit Kerosindampf in Berührung kommen, soll 300 °C nicht überschreiten. Ab ca. 330 °C kann es zu ersten thermischen Zersetzungsreaktionen kommen. Als maximale Wandtemperatur im kontinuierlichen Betrieb werden ca. 250 °C empfohlen.

Zur Verdampfung des Kerosins ist die genaue Kenntnis des Siedeverlaufs notwendig. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit mit drei verschiedenen Jet A-1 Kraftstoffen gearbeitet:

- entschwefeltes Jet A-1 von MiRO, Karlsruhe, mit einer Summenformel von $C_{11,0}H_{22,8}$ [30], Schwefelgehalt 6,1 ppmw,
- Exxon Jet A-1 vom Flugplatz Freiburg mit einer Summenformel von $C_{11,6}H_{22,3}$ und einem Schwefelgehalt von 290 ppmw sowie
- entschwefeltes Jet A-1 von Total Fina Elf mit einem Schwefelgehalt von 1,2 ppmw (Summenformel unbekannt, Annahme $C_{12}H_{23}$ [17]).

Abbildung 2-5 zeigt die Siedekurven der Kraftstoffe. Die Siedekurven und der Schwefelgehalt vom MiRO- und Total Fina Elf Kerosin wurde von den Raffinerien bereitgestellt. Das Kerosin vom Flugplatz Freiburg wurde in einem externen Labor (Petrolab in Speyer) analysiert.

Das MiRO Jet A-1 weist den engsten Siedeverlauf auf, hat aber auch den höchsten Siedebeginn (IBP). Die Kerosine von Exxon und Total Fina Elf haben einen ähnlichen Siedeverlauf, wobei das Kerosin von Total Fina Elf über eine hydrierende Entschwefelung (HDS) tiefenentschwefelt ist. Nach Angabe von MiRO [30] wird in der Praxis ein Teil des Kerosins tiefenentschwefelt und dann wieder mit Jet A-1 höheren Schwefelgehalts verschnitten.

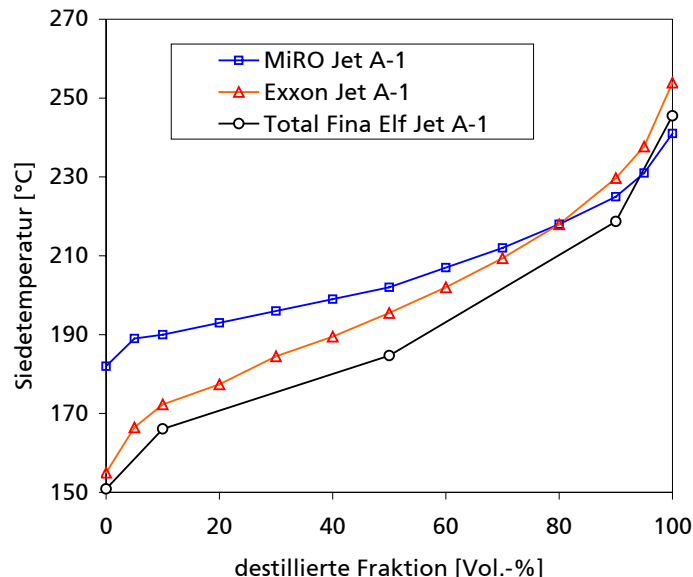


Abbildung 2-5: Siedekurve von Jet A-1

2.2.2.2 Schwefel

Auffällig an der Spezifikation ASTM D1655 [21] ist der im Vergleich zu Benzin und Diesel (ab 2005 50 ppmw) extrem hohe zugelassene maximale Schwefelgehalt von 0,3 Gew.-%. In Deutschland liegt der tatsächliche Gehalt jedoch wesentlich niedriger: Rachner [17] gibt basierend auf den Analysedaten verschiedener Autoren im Zeitraum 1990-1998 als typischen Wert für Jet A-1 einen Schwefelgehalt von 0,05 Gew.-% an. Song [31] hat bei Analysen mehrerer Kraftstoffproben (JP 8) in den USA einen Schwefelgehalt von 400 bis 800 ppmw festgestellt.

Nach der atmosphärischen Destillation enthält die „straight-run“ Kerosinfraktion je nach Herkunft des Rohöls ca. 0,05 bis 0,2 Gew.-% Schwefel. Der Schwefel liegt gebunden in Form von Thiolen, Sulfiden, Disulfiden, Thiophenen und Benzothiophenen bzw. Dibenzothiophenen vor. Das Rohkerosin wird noch in der Raffinerie hydrierend entschwefelt. Die leichten und mittleren Schwefelverbindungen (Thiole, Sulfide, Disulfide und Thiophene) werden dabei fast vollständig entfernt. Problematischer bei den in Raffinerien üblichen Verfahren sind Benzothiophene, Dibenzothiophene und vor allem substituierte Dibenzothiophene. Aufgrund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit werden diese kaum oder nur in geringen Mengen an konventionellen Katalysatoren umgesetzt und verbleiben im ausgelieferten Produkt.

Zur Analyse des Siedeverhaltens und des Schwefelgehalts von realem Kerosin wurde am Flughafen Freiburg eine Probe Jet A-1 Düsentreibstoff erworben. In einem externen Labor (Petrolab in Speyer) wurde der Schwefelgehalt mit Hilfe der Elementaranalyse auf 290 ppmw ermittelt. Das Kerosin von MiRO hat nach Angaben der Raffinerie einen Schwefelgehalt von 6,5 ppmw, das Kerosin von Total Fina Elf weist einen Schwefelgehalt von 1,2 ppmw auf.

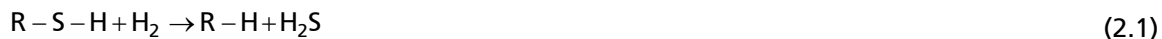
Für Brennstoffzellenanwendungen sollte ein Schwefelgehalt von 10 ppmw im Kraftstoff unterschritten werden [32]. Um dieses Ziel zu erreichen ist dem Reformer eine Entschwefelungsstufe vorzuschalten. Song [31] nennt die folgenden prinzipiellen Methoden zur Entschwefelung von Kerosin:

- adsorptive Entschwefelung,

- hydrierende Entschwefelung (HDS) und
- katalytische Destillation.

Bei der adsorptiven Entschwefelung wird unterschieden in selektive, reaktive und polare Adsorption der flüssigen Schwefelkomponenten. Bei der reaktiven Adsorption wird das Schwefelatom abgelöst und reagiert mit der Metalloberfläche. Durch Abbrennen des Schwefels von der beladenen Oberfläche kann das Adsorbens regeneriert werden. Bei der polaren Adsorption wird die Polarität der Schwefelverbindung zur Adsorption an der Aluminiumoxidoberfläche ausgenutzt. Bei der selektiven Adsorption wird die flüssige Schwefelkomponente an einer Metalloberfläche adsorbiert.

Stand der Technik ist die heterogen katalysierte hydrierende Entschwefelung (HDS). Bei der hydrierenden Entschwefelung werden die organischen Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff und dem korrespondierenden Kohlenwasserstoff umgesetzt.



Nach Jess [33] sind 350 °C und 30-100 bar die typischen Reaktionsbedingungen. Als Katalysatoren werden auf CoO und MoO₃ basierende Schüttungen verwendet.

Großtechnisch wird der Schwefelwasserstoff durch Amin-Wäschen abgetrennt und in einer Clausanlage in elementaren Schwefel umgewandelt. Es besteht außerdem die Möglichkeit den Schwefelwasserstoff in einer ZnO Schüttung zu absorbieren. Der Gehalt an H₂S im Produktgas kann in einer ZnO Schüttung bis auf 10 ppmv reduziert werden [34]. Die Bruttogleichung lautet:



Reaktionsbedingungen sind: 370 °C bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000 h⁻¹. Als Probleme nennt Harrison Kohlenstoffbildung und Reduktion von festem ZnO zu gasförmigem Zn [34]. Um die maximale Konzentration gasförmigen Zinks unter 0,1 ppmv zu halten sollte die Temperatur daher 630 °C nicht übersteigen. Kohlenstoffablagerung wird aber erst ab einer Temperatur von 780 °C unterbunden. Eine hydrierende Entschwefelung besteht somit aus zwei Reaktoren, eine Berechnung des Gewichts in Abhängigkeit der installierten Systemleistung ist in Abbildung 3-18 dargestellt.

Bei der katalytischen Destillation wird der Kraftstoff mittels zweier Siedekolonnen in verschiedene Siedefractionen getrennt. Unter Zugabe von Wasserstoff reagieren die Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff. Da eine Vortrennung der schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffe in Fraktionen unterschiedlicher Reaktivität erfolgt, können die Parameter der HDS (Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit) auf die Schwefelverbindungen besser angepasst werden, so wird ein geringerer Schwefelgehalt erreicht.

2.2.2.3 Zündverhalten

Das Zündverhalten eines Kraftstoffs ist für die Reformierung von großer Bedeutung. Der Kraftstoff muss, um eine hohe Katalysatorlebensdauer zu gewährleisten in der Mischkammer vor dem Katalysator vollständig verdampft sein, ohne bereits mit dem vorhandenen Sauerstoff zu reagieren.

Bei Entflammung von Gemischen wird zwischen Fremdzündung und Selbstzündung unterschieden. Eine Fremdzündung wird durch Energiezufuhr von außen in einem zündfähigen Gemisch initiiert, wenn der Flammpunkt überschritten ist. Unter Selbstzündung versteht man die spontane Entflammung bei Überschreitung einer Temperatur, der sogenannten Zündtemperatur. Die Zündung eines Gemisches ist charakterisiert durch einen starken Temperaturanstieg und hohen Kraftstoffumsatz. Verschiedene Einflussgrößen, wie Zeit, Temperatur, Druck, Zusammensetzung, Reaktorgeometrie und katalytische Eigenschaften, haben Einfluss auf das Zündverhalten von Kohlenwasserstoffen [35].

Tabelle 2-3 gibt die Werte für Jet A-1, das vom Zündverhalten her JP-8 am ähnlichsten ist. Die Angaben für den Flammpunkt von Jet A-1, liegen in der Literatur zwischen 36 und 51,7 °C

[36]. Sheperd [23] hat nach dem Flugzeugabsturz der TWA 800 am 17. Juli 1996 das Zündverhalten und die Zusammensetzung von in den USA meistens verwendetem Jet A untersucht und nennt den Flammpunkt mit 45,6 °C. Die Zündtemperatur, d.h. die Temperatur ab der sich ein zündfähiges Gemisch selbst entzündet, liegt laut Clodfelter [37] bei 224 °C.

Tabelle 2-3: Zündverhalten gängiger Flugtreibstoffe [37]

	JP-4 (Jet B)	JP-8 (Jet A, Jet A-1)	JP 5
Flammpunkt [°C]	-23,3 bis -12,2	38	60
Zündtemperatur [°C]	229	224	224
untere Zündgrenze [Vol. %]	1,3	0,6	0,6
obere Zündgrenze [Vol. %]	8,2	4,7	4,5
Entzündungstemperatur an Oberflächen [°C]	449	438	438
sichere heiße Oberflächentemperatur [°C]	366	354	354

Die Zeit zwischen Gemischbildung und Temperaturerhöhung bzw. Selbstzündung nennt man Zündverzugszeit oder auch Induktionszeit [38]. Dabei wird zwischen physikalischer und chemischer Zündverzugszeit unterschieden. Bei flüssigen Brennstoffen setzt sich die physikalische Zündverzugszeit aus den für Verdampfung des Kraftstoffs und Eduktvermischung benötigten Anteilen zusammen. Die chemische Zündverzugszeit ist allein durch die Reaktionskinetik bestimmt, beide Anteile können nicht addiert werden. Während der chemischen Induktionszeit bilden sich reaktive Radikale, die schließlich das System zur Zündung veranlassen [38]. Die Zündverzugszeit ist stark temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab.

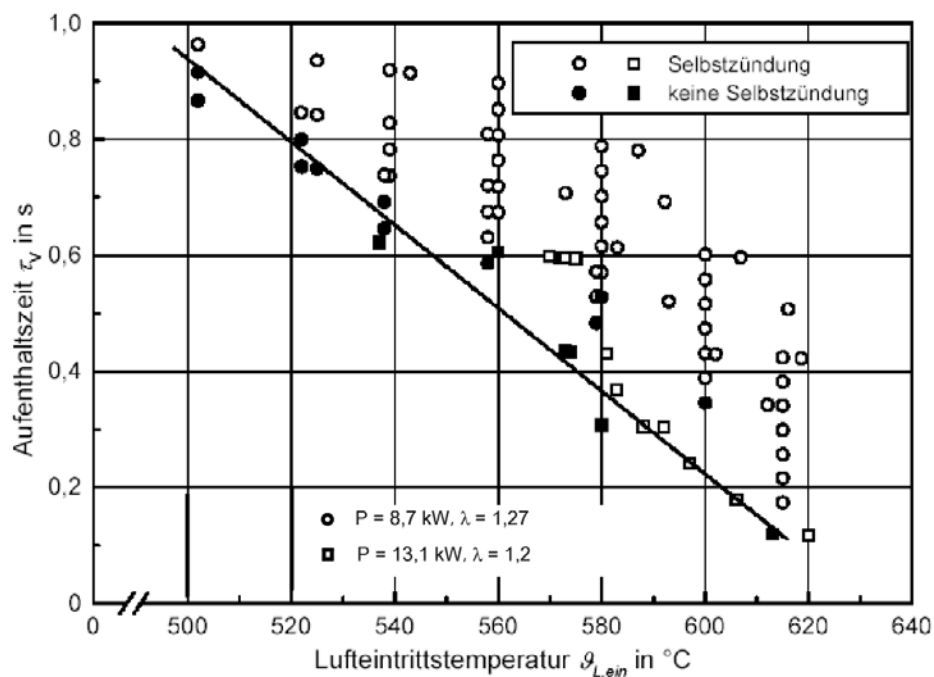


Abbildung 2-6: Gemessene Zündverzugszeiten von Heizöl-EL in Abhängigkeit der Lufteintrittstemperatur [39]

Abbildung 2-6 zeigt die Induktionszeit von Heizöl-EL bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 1,27$ in Abhängigkeit der Lufteintrittstemperatur. Da Jet A-1 statistisch gesehen aus kürzeren Molekülketten besteht als Diesel, kann bei einer Lufteintrittstemperatur 400 °C von einer Induktionszeit im Bereich einer Sekunde und mehr ausgegangen werden.

Spadaccini [40] nennt zur Berechnung der chemischen Zündverzugszeit folgenden Zusammenhang:

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{A^*}{p^n} \cdot e^{\left(\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

Dabei ist A^* eine empirische Konstante, p der Druck, E_A die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante. Spadaccini gibt für die chemische Zündverzugszeit von JP-4 bei einem Druck zwischen 6,8 bar und 16,3 bar und Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C Zündverzugszeiten zwischen 5 ms und 50 ms an. Tabelle 2-4 zeigt die von Spadaccini experimentell ermittelten Parameter.

Tabelle 2-4: Parameter zur Berechnung der Zündverzugszeit für $1 \text{ ms} < \tau < 50 \text{ ms}$, $380 \text{ °C} < T < 630 \text{ °C}$, $10 \text{ atm} < p < 30 \text{ atm}$ [40]

Kraftstoff	n	A^*	E_A [kJ/mol]
Jet A	1	1,68 E-08	158,18
	2	6,89 E-09	146,91
JP-4	1	1,17 E-09	180,28
	2	4,87 E-09	153,91

Clarke et al. [41] untersuchen die Zündverzugszeit von Avtur bei hohem Druck von 30 – 60 bar und Temperaturen zwischen 500 °C und 710 °C, und kommen auf Zeiten zwischen 8,1 und 0,47 ms.

Von technischer Bedeutung ist die Induktionszeit bei der Auslegung von Reaktoren zur autothermen Reformierung und partiellen Oxidation, wo eine Vermischung der Edukte Kohlenwasserstoff, Luft und Wasser vor der Katalysatorwabe stattfindet. Die Verweilzeit des Eduktgemisches sollte geringer sein als die Zündverzugszeit, um ein Zünden des Gemisches vor dem Katalysator zu vermeiden.

Abbildung 2-7 zeigt die Zündbereiche von JP-4. Nach Überschreiten der oberen Zündgrenze begibt man sich in den Bereich der kalten Flamme. Bei der kalten Flamme handelt es sich um Niedertemperaturoxidationen höherer Kohlenwasserstoffe während der die Wärmeproduktion mit zunehmender Temperatur absinkt (negativer Temperaturkoeffizient NTC). Laut Warnatz [38] wird hier die Zündung durch chemische Prozesse wieder abgebrochen. Gelingt es, die kalte Flamme zu stabilisieren, erfolgt so eine homogene Gemischbildung unter Vermeidung von Selbstzündung.

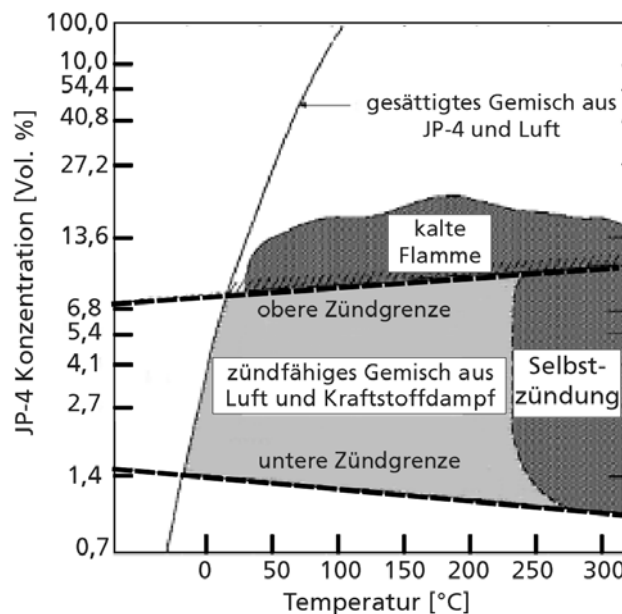


Abbildung 2-7: Zündverhalten von JP-4 [37]

Praharso [42] untersucht in seiner Arbeit den Zündpunkt verschiedener Kohlenwasserstoffgemische auf Pt/CeO₂ in Abhängigkeit des O/C Verhältnisses. Dabei definiert er den Zündpunkt nicht als Temperatur, bei der sich das Gemisch selbst entzündet [43], sondern als die Temperatur, bei der 50 % des zugeführten Sauerstoffs umgesetzt ist [44], [45].

Abbildung 2-8 zeigt in der linken Bildhälfte die Zündtemperatur unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgemische und in der rechten Bildhälfte den Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die Zündtemperatur von Isooktan. In Anhang Kapitel 8.2 ist die Umrechnung des O/C-Verhältnisses in das Luftverhältnis λ dargestellt. Die in Abbildung 2-8 dargestellten Versuchsbedingungen entsprechen einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,136$, 0,3 und 0,47. Die Abhängigkeit der Zündtemperatur vom O/C-Verhältnis ist gering, die maximal im Katalysator erreichte Temperatur nach Entzündung steigt mit dem O/C-Verhältnis.

Die Mischung Nr. 1 zeigt die höchste Zündtemperatur [42]. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol werden an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, somit steht weniger Sauerstoff an der Metalloberfläche zur Verfügung, um die restlichen Kohlenwasserstoffe zu oxidieren. Dies führt zu geringeren Reaktionsraten der Oxidation der restlichen Kohlenwasserstoffe [42]. Dieser Effekt zeigt sich auch bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Hexen. Die Zündtemperatur von reinem Toluol (ohne Katalysator) beträgt 535 °C, die Zündtemperatur von aromatischen Kohlenwasserstoffen ist deutlich höher als die von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Anwesenheit von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Kraftstoff erhöht also die Zündtemperatur des Gemisches. In Abbildung 2-8 rechts sieht man die Abnahme der Zündtemperatur mit zunehmendem O/C-Verhältnis. Durch den zunehmenden Sauerstoffgehalt wird die Oxidation des Isooktans beschleunigt, was zu einem Absinken der Zündtemperatur führt.

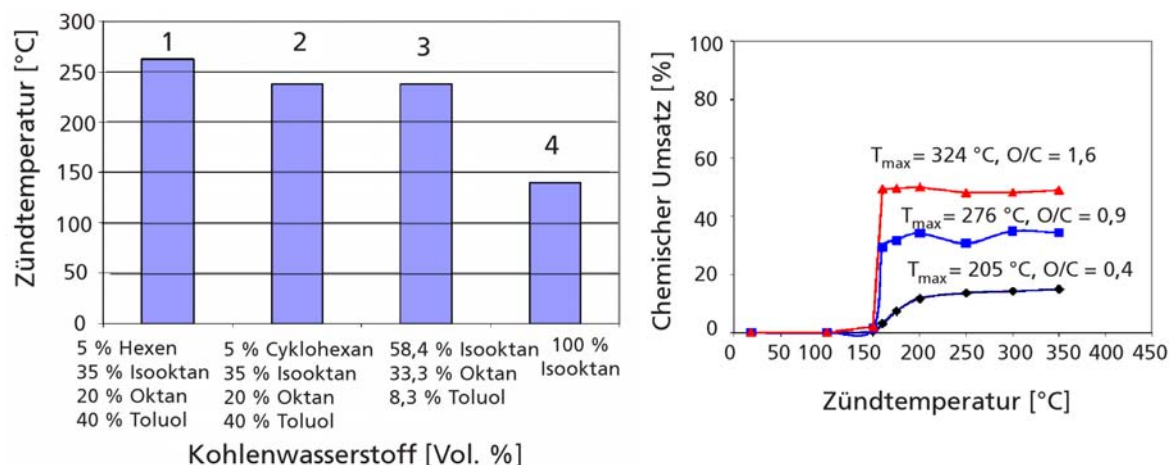


Abbildung 2-8: Gemessene Zündtemperatur verschiedener Kohlenwasserstoffgemische auf Pt/CeO₂, GHSV = 65000 h⁻¹ und O/C = 1 (links) und Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die Zündtemperatur bei der partiellen Oxidation von Isooktan, GHSV = 48000 h⁻¹ auf Pt/CeO₂ [42]

Da bei der autothermen Reformierung zusätzlich noch Wasserdampf im Eduktgemisch enthalten ist, darf mit einer weiteren Zunahme der Zündtemperatur gerechnet werden. Nach Wei [46] bewirkt die Zugabe von Wasser zum Kraftstoffgemisch außerdem ein Absenken des Siedepunkts des Gemisches. Durch Zugabe von Wasser wird Rußbildung reduziert.

2.3 Reformierung von Kohlenwasserstoffen

Unter Reformierung versteht man die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ein wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches Gasmisch. Es gibt prinzipiell drei Verfahren: Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2-9 schematisch dargestellt. Die Verfahren unterscheiden sich nach der Art der Edukt- und Wärmezufuhr [47]. Bei einem Dampfreformer wird die für die endotherme Reformierung notwendige Wärme von außen (allotherm) zugeführt, daher benötigt man einen Brenner. Bei der partiellen Oxidation wird der Kohlenwasserstoff

unterstöchiometrisch verbrannt, dabei entsteht Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Man unterscheidet zwischen der nicht-katalytischen (POX) und der katalytischen partiellen Oxidation (CPOX). Für eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit sind bei der nicht-katalytischen partiellen Oxidation Temperaturen von über 1000 °C notwendig [48]. Die autotherme Reformierung ist eine Kombination der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation, wobei die Wärme für die Dampfreformierung durch die exotherme partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs bereitgestellt wird.

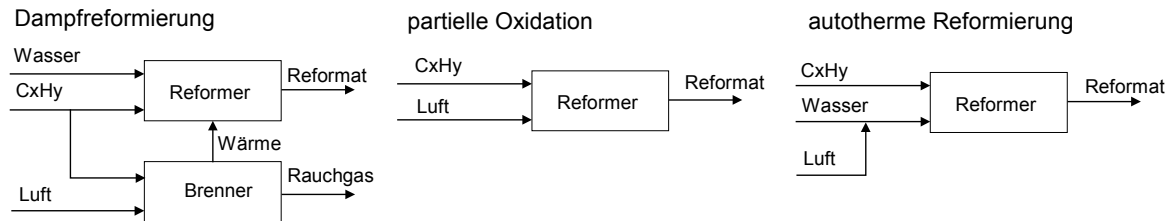
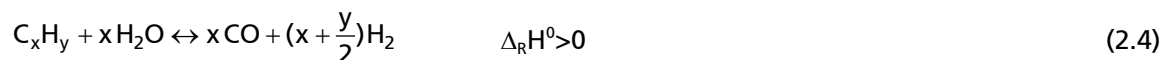


Abbildung 2-9 : Reformierverfahren nach [49]

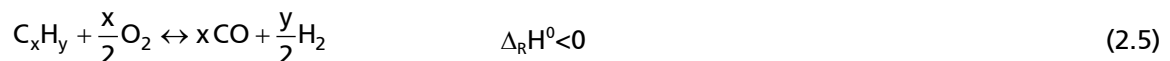
Als Katalysator werden Metalle der achten Nebengruppe (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni und Ir) verwendet, die mit Hilfe des washcoats auf einem metallischen oder keramischen Träger aufgebracht werden. Der washcoat ist eine körnig poröse Schicht auf dem Katalysatorträger mit guter Edelmetallhaftung, welcher der Oberflächenvergrößerung dient. Der washcoat hat einen großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators, ein CeO₂ enthaltendes Substrat soll aufgrund seiner sauerstoffspeichernden Eigenschaften und seiner Transportfähigkeit die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe bei der autothermen Reformierung unterstützen [50]. Pino et al. [51] nehmen an, dass Kohlenstoff, der sich während der Reaktion an der Katalysatoroberfläche ablagert mit dem im CeO₂ chemisorbierten Sauerstoff zu CO₂ oxidiert wird. Das CeO₂ geht damit in eine geringere Oxidationsstufe über. Damit spielt CeO₂ eine wichtige Rolle bei der Langzeitbeständigkeit der Katalysatoren.

Kommerzielle Katalysatoren zur ATR flüssiger Kohlenwasserstoffe enthalten als aktive Komponenten Platin und Rhodium [52]. Springmann [50] schreibt, dass bei Katalysatoren, die sowohl Pt als auch Rh enthalten, die Oxidation und die Wassergas-Shift-Reaktion hauptsächlich auf Pt ablaufen, während die Dampfreformierung hauptsächlich an Rh erfolgt.

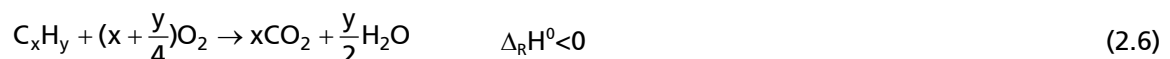
Autotherme Reformierung ist der simultane Umsatz von Kohlenwasserstoffen mit Wasser und Sauerstoff. Die Gleichung der endothermen Dampfreformierungsreaktion lautet allgemein:



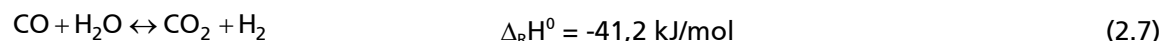
Die Energie für die endotherme Reformierreaktion wird durch partielle Oxidation der Kohlenwasserstoffe bereitgestellt. Die allgemeine Reaktion lautet:



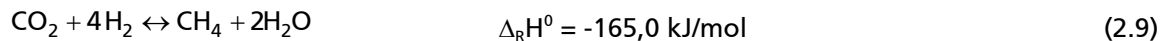
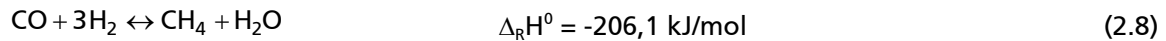
Parallel zur partiellen Oxidation werden auch Teile des Kraftstoffs total oxidiert (TOX). Die allgemeine Summenformel lautet hier:



Ebenso tritt die homogene Wassergas-Shift-Reaktion im Reaktor auf:

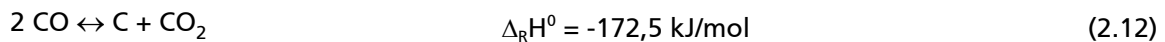
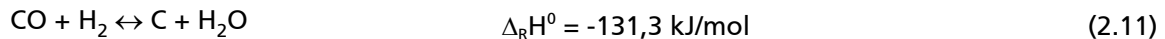


Das Gleichgewicht der Wassergas-Shift-Reaktion ist stark temperaturabhängig und ist bei hohen Temperaturen zur Eduktseite verschoben. Bei niedrigeren Temperaturen (unter 600 °C) stellt man verstärkt Methanisierungsreaktionen fest. Diese sind stark exotherm, deshalb liegt das Gleichgewicht bei niedrigen Temperaturen auf der Produktseite, was zwar den CO-Gehalt positiv beeinflusst, aber auf der anderen Seite Wasserstoff verbraucht.



Die Gleichungen (2.7), (2.8) und (2.9) sind exotherm und laufen daher bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen ab.

Die Bildung von Ruß hängt vom Kraftstoff (hier besonders dem Aromatenanteil) und der Eduktzusammensetzung ab. Nach Springmann [50] sind grundsätzlich folgende Reaktionen zur Bildung von Ruß denkbar.



Neben der direkten Bildung von Ruß durch thermisches Cracken des Kohlenwasserstoffs (2.10) kann Ruß auch durch die heterogene Wassergas-Shift-Reaktion (2.11) und die Boudouard Reaktion (2.12) gebildet werden. Durch Zugabe von Wasser und hohen Temperatur im Reaktor kann der Rußbildung entgegengewirkt werden. Die Temperatur kann durch Luftzugabe erhöht werden. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Eduktseite. Thermisches Cracken setzt ab Temperaturen von 350 °C ein. Joensen [53] gibt die Neigung verschiedener Kohlenwasserstoffe zur Kohlenstoffbildung mit abnehmender Tendenz wie folgt an: Ethen, Benzol, n-Hexan, n-Heptan, Cyklohexan, Trimethylbutan und n-Butan.

Qi et al. [54] identifizieren einen Gehalt von 0,3 Gew.-% Rh, 3 Gew.-% MgO, 20 % CeO₂-ZrO₂ (3:1) auf einem Cordierit-Monolithen als optimale Katalysatormischung zur vollständigen Umsetzung von Benzin in Synthesegas. Sie stellten einen nahezu vollständigen Umsatz von Toluol ab einer Temperatur von 800 °C fest. Die CeO₂-ZrO₂ und Cordierit-Monolithen halten den Thermozyklen stand, und es konnte keine Abbrasion der Oberfläche durch das vorbeiströmende Reformat festgestellt werden. Es wird diskutiert, ob ZrO₂ die Verdampfung adsorbierter Zwischenprodukte fördert, die sonst eventuell zu Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche geführt hätten. Kohlenstoffablagerung kann aber auch durch Verringerung des Säuregrads der Oberfläche mit Basen oder Erdalkalimetallloxiden erreicht werden.

Die Oxidation läuft mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit ab als die Dampfreformierung, daher herrscht am Katalysatoreintritt die höchste Temperatur. Die für die Dampfreformierung benötigte Wärme wird über Konvektion, Strahlung und Leitung in den Katalysator übertragen. Die Summe der Reaktionen ist leicht exotherm, so dass ein einfacher adiabater Reaktor für die autotherme Reformierung eingesetzt werden kann.

Der Vorteil der Dampfreformierung gegenüber der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung ist der höhere Wasserstoffanteil im Produktgas. Der Nachteil besteht in der weniger dynamischen Betriebsweise. Dampfreformer sind in der Regel wärmetransportlimitiert, da die Trennwände zwischen Wärmequelle und Reaktor nicht beliebig dünn ausgeführt werden können.

Bei der partiellen Oxidation und der autothermen Reformierung wird die Temperatur im Reaktor über die zugeführte Luftmenge bzw. das Luftverhältnis λ eingestellt.

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{\text{O}_2}}{\dot{V}_{\text{O}_2, \text{st}}} \quad (2.13)$$

Das Luftverhältnis λ gibt an, welcher Anteil des Kraftstoffs durch Oxidation umgesetzt wird, wenn er total zu CO₂ und H₂O oxidiert wird. Der typische Bereich des Luftverhältnisses für die autotherme Reformierung liegt bei $\lambda = 0,28 - 0,34$. Bei der autothermen Reformierung und der Dampfreformierung ist das steam-to-carbon-ratio S/C eine wichtige Größe zur Dosierung

des Wassers. Wasser trägt aktiv zur Bildung von Wasserstoff bei, durch ausreichende Zugabe von Wasser kann Rußbildung vermieden werden

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{x \cdot \dot{n}_{C_xH_y}} \quad (2.14)$$

Autotherme Reformer werden meistens mit einem S/C-Verhältnis im Bereich von $S/C = 1 - 2$ betrieben. Dampfreformer werden mit S/C-Verhältnissen von ca. $S/C = 2 - 3$ betrieben.

Die Raumgeschwindigkeit beschreibt eine weitere wichtige Größe. Die Raumgeschwindigkeit ist ein Maß für die Verweilzeit der Reaktanden im Katalysator. Sie ergibt sich aus der Summe der Volumenströme bei Normbedingungen bezogen auf das Katalysatorvolumen.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Edukt}}{V_{Kat}} = \frac{\sum \dot{n}_{Edukt}}{V_N \cdot V_{Kat}} \quad [55]. \quad (2.15)$$

Typische Werte bei der autothermen Reformierung sind $GHSV = 40000 - 100000 \text{ h}^{-1}$.

Der Wirkungsgrad der ATR ist definiert als Quotient des Enthalpiestroms von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, bezogen auf den Enthalpiestrom des Jet A-1 (bezogen auf den unteren Heizwert, da das Wasser im Reformat gasförmig anfällt). Die verwertbaren Gase eines ATR für die Versorgung einer SOFC sind H_2 , CO und CH_4 , wobei der Einfluss von Methan auf den Wirkungsgrad bei der Berechnung vernachlässigt wird.

$$\eta_R = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO} \cdot H_{u,CO}}{\dot{n}_{JetA-1} \cdot H_{u,JetA-1}} \quad (2.16)$$

Tabelle 2-5 zeigt die Werte des unteren Heizwert von H_2 , CO und Jet A-1.

Tabelle 2-5: Unterer Heizwert von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Jet A-1

	unterer Heizwert [kJ/mol]
Wasserstoff	241,8 [56]
Kohlenmonoxid	282,0 [56]
Jet A-1	7283,3 [17]

Weitere wichtige Kenngrößen heterogen katalysierter Reaktionen ist der chemische Umsatz. Der Umsatz X ist definiert als die Summe aller C-Atome im Produktgas geteilt durch die C-Atome im Kerosin [57]. In dieser Arbeit wird Methan mit in die Berechnung einbezogen, da dieses mit Sicherheit in der SOFC umgesetzt werden.

$$X = \frac{[C]_{CO} + [C]_{CO_2} + [C]_{CH_4}}{[C]_{C_xH_y}} \quad (2.17)$$

Neben der Bildung von Ruß, der die Katalysatoroberfläche belegt, führen Vergiftung des Katalysators, Sintern des aktiven Katalysatormetalls, Sintern der washcoats sowie damit verbundenes Einkapseln des aktiven Katalysatormetalls zur Deaktivierung. Tabelle 2-6 zeigt eine Zusammenfassung der Hauptmechanismen.

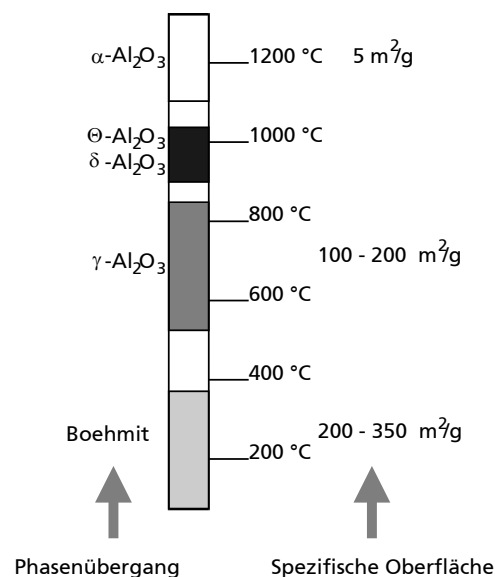
Rissbildung und mechanisches Abbrechen der Katalysatoroberfläche ist aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten ein Problem bei Metallträgern. Sintern der unterschiedlichen Komponenten tritt vorwiegend bei höheren Temperaturen auf, die aber für die chemische Umsetzung von Aromaten notwendig sind. Abbildung 2-10 zeigt die Reduzierung der spezifischen Oberfläche von Al_2O_3 durch Einwirkung höherer Temperaturen. Die Oberfläche reduziert sich drastisch ab ca. 900°C , wo ein Phasenwechsel von $\gamma\text{-}Al_2O_3$ zu $\delta\text{-}Al_2O_3$ und dann zu $\Theta\text{-}Al_2O_3$ stattfindet. Da bei der autothermen Reformierung am Wabeneintritt 950°C erreicht werden, wird dem washcoat zur Stabilisierung CeO_2 und Ce-Zr Mischoxide beigemischt. Wu [58] berichtet von einer Zunahme der Übergangstemperatur zu

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Verwendung von Ce-Zr Mischoxiden auf 1222 °C. Da Ce-Zr Mischoxide eine geringere spezifische Oberfläche haben, reduziert sich die resultierende Oberfläche durch die Beimischung, bleibt aber konstant bei Temperaturen bis 1100 °C.

Tabelle 2-6: Mechanismen der Katalysatoralterung [59]

Thermisch	Chemisch/Physikalisch	Mechanisch
Sintern	Vergiftung, irreversible Adsorption oder Reaktion mit der aktiven Oberfläche	Thermoschock
Bildung von Legierungen	Hemmung des aktiven Katalysatormetalls durch reversible Adsorption von Vorstufen von Katalysatorgiften	Abnutzung
Veränderung des Katalysatorträgers	Umbildung der katalytischen Oberfläche durch Einwirkung von Katalysatorgift	Rissbildung und Abbrechen der Katalysatorschicht
Interaktion zwischen Edelmetallen und unedlen Metallen	Physikalische und chemische Blockade der Trägerporenstruktur	
Wechselwirkungen zwischen Metall und des Metalloxidträgers	Rußbildung	
Orientierung der Edelmetalloberfläche	Oxidation	
Abdampfen des aktiven Katalysatormetalls		

Im Kerosin enthaltene Schwefelverbindungen wie Mercaptane oder Thiophene führen zur Vergiftung des Katalysators. Der Schwefel wird an den aktiven Metallen adsorbiert und inaktiviert den Katalysator. Dieser Prozess ist teilweise reversibel, da sich der Katalysator bei Beaufschlagung mit schwefelarmem Kerosin regeneriert [32], [60].

Abbildung 2-10: Phase und spezifische Oberfläche von Al_2O_3 in Abhängigkeit der Temperatur [59]

2.4 Oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC)

2.4.1 Funktionsprinzip der SOFC

Die SOFC ist der am geringsten ausgereifte Brennstoffzellentyp, bietet aber im Hinblick auf Reformierung eine einfache Systemarchitektur. Es wird keine Abgasreinigung oder Befeuchtung benötigt.

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, bei dem chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird [61]. Jede Brennstoffzelle enthält zwei Elektroden. An der Anode wird das Brenngas, ein Gemisch aus H_2 , CO und CH_4 , als Reduktionsmittel zugeführt und an der Kathode wird als Oxidationsmittel Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. Kathode und Anode sind über einen ionenleitenden, gasdichten Elektrolyten voneinander getrennt.

Die verschiedenen Brennstoffzellentypen werden nach der Art des verwendeten Elektrolyten und ihrer Betriebstemperatur klassifiziert. Die SOFC zählt bei einer Betriebstemperatur von $750 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

Abbildung 2-11 zeigt den schematischen Schichtaufbau der SOFC.

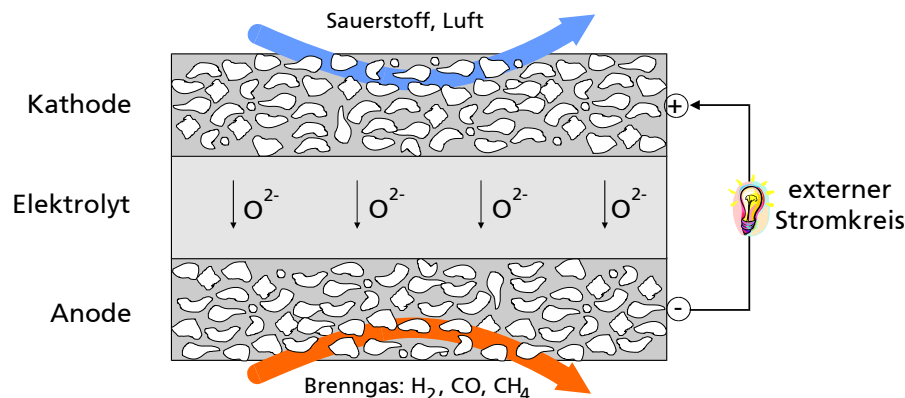


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des SOFC-Schichtaufbaus, nach [62]

2.4.1.1 Anode

An der Anode findet die elektrochemische Oxidation von CO und H_2 statt. Sie besteht aus keramischem Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid und metallischem Nickel (nach Reduktion von NiO liegt 35 % Nickel vor [63]). Man bezeichnet dieses Material als Cermet (von ceramic und metallic). Das Nickel ist katalytisch und elektrisch leitend [64]. Die poröse YSZ-Matrix ermöglicht den Transport der Edukte (H_2 , CO , CH_4) sowie der Produkte (H_2O , CO_2) und gleicht den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Ni und dem Elektrolyten aus. An der Anode laufen folgende Teilreaktionen ab:



2.4.1.2 Kathode

An der Kathode findet die Reduktion der Sauerstoffmoleküle, durch Aufnahme von jeweils zwei Elektronen pro Atom statt. Die Kathode besteht aus einem Mischoxid. In der Regel wird Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{LaSrMnO}_x/\text{YsZLaSrMnO}_x$) verwendet. Dieses Material zählt zu den leitfähigen Perovskiten und hat eine ähnliche thermische Ausdehnung wie der Elektrolyt. Durch die Dotierung des LaMnO_3 mit Sr werden Phasenübergänge bei Abkühlung der Kathode vermieden. Außerdem wirkt sich die Dotierung mit Sr positiv auf die elektrische Leitfähigkeit aus.

An der Kathode läuft folgende Teilreaktion ab



Die Gesamtreaktionen lauten :



2.4.1.3 Elektrolyt

Über den Elektrolyt werden die O^{2-} -Ionen von der Kathode zur Anode transportiert. An den Elektrolyt werden folgende Anforderungen gestellt:

- gute O^{2-} -Ionenleitfähigkeit, d.h. geringer ohmscher Widerstand, um die ohmschen Verluste zu minimieren
- Gasundurchlässigkeit,
- geringe elektrische Leitfähigkeit, um Kurzschlüsse zu vermeiden,
- Langzeitbeständigkeit,
- Beständigkeit in reduzierender und oxidierender Atmosphäre und
- geringe Kosten.

Als Elektrolyt wird Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) eingesetzt. ZrO_2 weist auch bei der Betriebstemperatur der SOFC eine geringe Leitfähigkeit für O^{2-} -Ionen auf. Durch die Dotierung mit Y_2O_3 , Sc_2O_3 und CaO werden Sauerstoffleerstellen erzeugt [65], in der Elementarzelle steigt das Sauerstoffdefizit. Dies ermöglicht den Sauerstoffionentransport durch den Feststoff. Die maximale Ionenleitfähigkeit wird bei 8 – 10 mol% Y_2O_3 erreicht. Die Ionenleitfähigkeit ist über die Arrhenius-Gleichung stark temperaturabhängig (Gleichung (2.24)).

$$\sigma = \frac{A_\sigma}{T} e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \begin{array}{l} A_\sigma = 85000 \text{ SK/m [66]} \\ E_A = 76 \text{ kJ/mol [67]} \end{array} \quad (2.24)$$

Um möglichst geringe ohmsche Verluste zu erzielen, wird der Elektrolyt dünn gefertigt. De Haart [68] berichtet von einer 15 μm dicken Elektrolytschicht bei anodengestützten Zellen.

2.4.1.4 Bipolarplatten

Zum Aufbau eines Stacks aus mehreren Einzelzellen benötigt man Bipolarplatten oder Interkonnektoren. Sie haben die Aufgabe, den Transport der Reaktionsgase zur Kathode auf der einen Seite und zur Anode auf der anderen Seite zu gewährleisten, sowie die elektrische Kontaktierung von Anode und Kathode benachbarter Zellen. Dazu sind auf beiden Seiten Gasverteilungs Kanäle eingearbeitet. Die Anforderungen an das Material sind daher:

- Beständigkeit bei hoher Temperatur in oxidierender und reduzierender Atmosphäre,

- ähnlicher Ausdehnungskoeffizient wie das Anodensubstrat,
- keine Freisetzung der Legierungsbestandteile, wie Cr etc.,
- hohe elektrische Leitfähigkeit, da die Einzelzellen über die Bipolarplatten in Reihe verschaltet werden,
- geringe Kosten.

Am Forschungszentrum Jülich wurde zu diesem Zweck in Zusammenarbeit mit Thyssen Krupp ein neuer Stahl namens CroFer 22 APU entwickelt [69]. Es handelt sich dabei um einen ferritischen Stahl mit ca. 22 Gew. % Chrom, der diese Anforderungen erfüllt.

Abbildung 2-12 zeigt die schematische Darstellung des Aufbaus eines 2-Zellers nach einem Design vom Forschungszentrum Jülich, wie er in den Versuchen für diese Arbeit verwendet wurde. Der Stack beinhaltet eine Deck- und eine Grundplatte. Brenn- und Oxidgas werden über die Grundplatte zugeführt, sie bildet die Schnittstelle vom SOFC-Teststand zum Stack.

Der in dieser Arbeit verwendete SOFC Stack besteht aus 14 gesinterten Einzelzellen, hergestellt vom Forschungszentrum Jülich. Die planaren Zellen sind anodengestützt, um eine möglichst hohe Leistungsausbeute zu erzielen. Laut Henne [70] werden diese Zellen folgendermaßen hergestellt: Pressen des Substrats (NiO/YSZ), Beschichtung von Anode und Elektrolyt durch Vakuumschlickerguss, dann Brennen bei 1400 °C, Aufbringen von Kathode und Stromsammler mittels Siebdruck ($\text{LaSrMnO}_x/\text{YsZLaSrMnO}_x$), Schneiden und nochmaliges Brennen bei 1100 °C.

Zur Abdichtung wird Glaslot verwendet das sich bei Temperaturen ab 850 °C verflüssigt und dann aushärtet. Dieses Glaslot besteht vorwiegend aus BaO , CaO , Al_2O_3 und SiO_2 mit Spuren von ZnO , PbO und V_2O_5 [71].

Zur Stackkühlung wird die Kathodenluft verwendet. Der Temperaturgradient zwischen eintretender Luft und der Zelle selbst sollte nicht zu groß sein, um thermische Spannungen zu vermeiden.

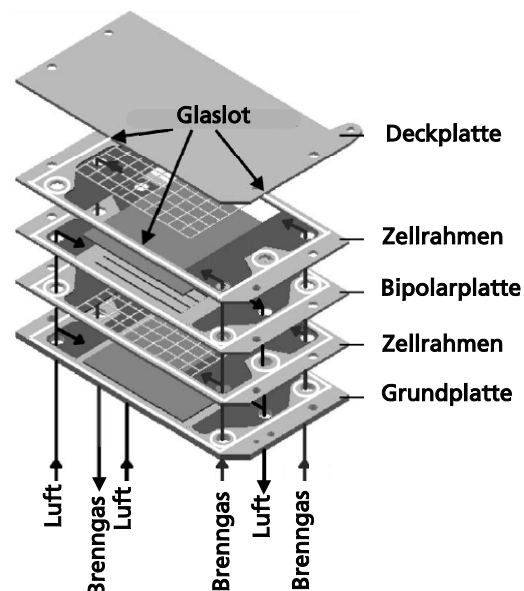


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung eines 2-Zellers nach dem F-Design des FZJ [71]

2.4.1.5 Elektrodengifte

Nach Kurzweil [63] kann das Anodengas trocken oder feucht sein. Bei einem Schwefelgehalt von 50 ppmv im Brenngas verringert sich die Zellspannung reversibel um 5 %. Somit hat die SOFC aufgrund ihrer hohen Betriebstemperatur eine gute Schwefeltoleranz. Matsuzaky [72] beschreibt eine starke Abhängigkeit der Vergiftung der Anode durch Schwefel von der

Betriebstemperatur der SOFC. Bei 750 °C führte ein Schwefelgehalt von 0,05 ppm, bei 900 °C von 0,5 ppm und bei 1000 °C von 2 ppm zu einem Anstieg der Überspannung. Die Zeit bis sich ein stationäres Verhalten einstellt ist bei hohen Temperaturen kürzer. Die Regeneration ist reversibel und wiederum stark temperaturabhängig. Die Stärke der Degradation findet er als stark abhängig vom S-Gehalt im Brenngas. Er folgert, dass bei Absenkung der Betriebstemperatur eine Entschwefelungsstufe vorgeschaltet werden muss.

2.4.1.6 Betriebsverhalten und Elektrochemie

Weber [73] berichtet in seiner Arbeit von folgenden Verlustarten in Brennstoffzellen:

- ohmsche Verluste
- Polarisationsverluste und
- Verluste durch Stofftransportprozesse.

Abbildung 2-13 zeigt den prinzipiellen Verlauf einer Strom/Spannungs-Kennlinie aufgeschlüsselt nach den einzelnen Verlustarten. Ohmsche Verluste können in der SOFC im Elektrolyten, den Elektroden sowie den Elementen zur Verbindung und Kontaktierung auftreten. Verluste aufgrund des Ionentransports im Elektrolyten werden in der Regel auch den ohmschen Verlusten zugerechnet. Sieht man von der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten ab, sind ohmsche Verluste lastunabhängig und gehen linear in die Strom/Spannungskennlinie ein [73].

Für Polarisationsverluste (Aktivierungspolarisation oder -überspannung) sind vor allem elektrochemische und kinetische Vorgänge in der MEA verantwortlich. Sie überwiegen im nichtlinearen Bereich der Kennlinie. Ebenso kommt es zu Verlusten durch Stofftransportlimitierung (Konzentrationsüberspannung), vorwiegend im Bereich hoher Stromdichten. Diffusionspolarisation tritt im Falle eines Konzentrationsgradienten einer an der Reaktion beteiligten Spezies auf. Im Gasvolumen poröser Elektrodenstrukturen erfolgt der Stofftransport hauptsächlich über Gasdiffusionsprozesse. Die Verluste durch Stofftransportlimitierung nehmen mit der Stromdichte und Dicke der Diffusionslänge zu.

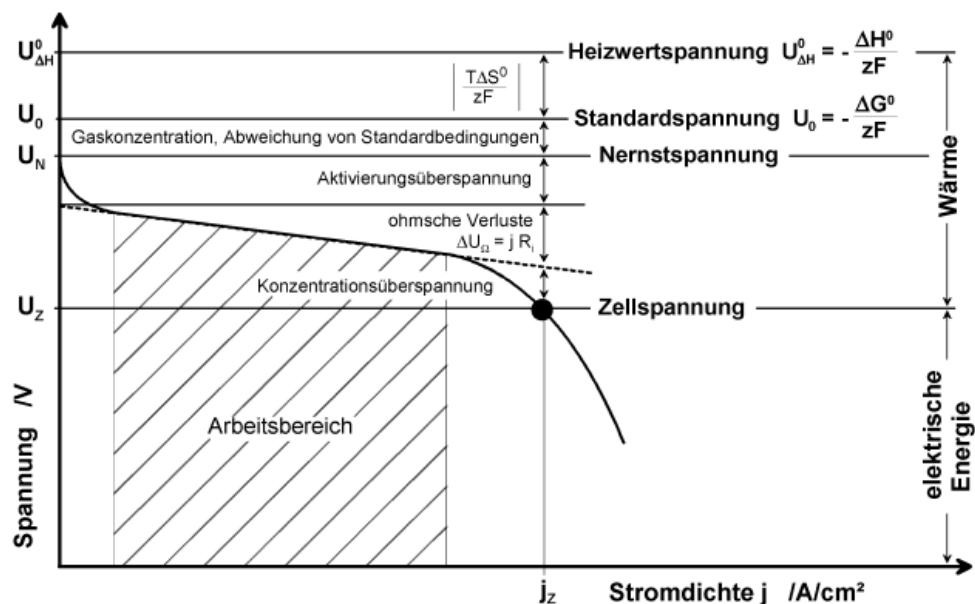


Abbildung 2-13: Prinzipieller Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle [74]

Der große Vorteil der SOFC in Verbindung mit Reformieranlagen gegenüber anderen Brennstoffzellentypen ist ihre CO – Verträglichkeit. Kohlenmonoxid wird anodenseitig direkt elektrochemisch oder über die Wassergas-Shift-Reaktion umgesetzt, Gleichung (2.7). Methan und höhere Kohlenwasserstoffe werden intern reformiert. Dazu wird Wasserdampf im Brenngas benötigt. Die SOFC enthält keine Edelmetall-Katalysatoren und erzeugt hohe

Stromdichten. Nachteile sind die hohe Betriebstemperatur und die damit erforderliche Temperaturbeständigkeit der Materialien und der Dichtungen sowie Thermospannungen.

Die reversible Zellspannung bei gegebener Temperatur T berechnet sich nach der Nernst Formel für die Reaktionen nach den Gleichungen (2.22) und (2.23).

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right] - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left[p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.25)$$

$$U_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}^0 - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left[\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \right] - \left(\frac{RT}{2F} \right) \ln \left[p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.26)$$

Dabei ist U_{rev}^0 die reversible Zellspannung bei Standardbedingungen (25 °C und 1 bar).

Der Gesamtwirkungsgrad einer Zelle berechnet sich aus dem Produkt von Brenngasausnutzung, thermodynamischem Wirkungsgrad, Spannungswirkungsgrad und dem Faraday Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{SOFC}} = U_{\text{f}} \cdot \eta_{\text{th}} \cdot \eta_{\text{U}} \cdot \eta_{\text{F}} \quad [75] \quad (2.27)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist definiert als Quotient von freier Enthalpie und Enthalpie:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad [73] \quad (2.28)$$

Mit Hilfe der reversiblen Zellspannung (vgl. Gleichung (2.25) - (2.26)) kann man den Spannungswirkungsgrad berechnen. Weber [73] bezeichnet den Spannungswirkungsgrad auch als elektrochemischen Wirkungsgrad.

$$\eta_{\text{U}} = \frac{U_{\text{SOFC}}}{U_{\text{rev}}} = \frac{\text{tatsächliche Zellspannung}}{\text{reversible Zellspannung}} \quad [63] \quad (2.29)$$

Der Quotient aus tatsächlichem und theoretisch möglichem Strom bildet den Faraday Wirkungsgrad:

$$\eta_{\text{I}} = \frac{I_{\text{SOFC}}}{z \cdot F \cdot \dot{n}_{\text{f}}} = \frac{\text{tatsächlicher Strom}}{\text{theoretischer Strom}} \quad [73], [75] \quad (2.30)$$

Dabei ist F die Faraday Konstante ($F = 9,64867 \cdot 10^7 \text{ C/kmol}$), z die Anzahl der Elektronen pro Molekül Brenngas ($z = 2$ bei H_2 und CO) und \dot{n}_{f} der Molenstrom Brenngas.

Die Brennstoffausnutzung von H_2 , CO und CH_4 erhält man über Bilanzierung der Ein- und Ausgangsströme entsprechend den Gleichungen (2.31) bis (2.33).

$$U_{\text{f,CH}_4} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}} - \dot{n}_{\text{CH}_4,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{CH}_4,\text{in}}} \quad (2.31)$$

$$U_{\text{f,H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{in}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{out}}}{\dot{n}_{\text{H}_2,\text{in}}} \quad (2.32)$$

$$U_{\text{f,CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO,in}} - \dot{n}_{\text{CO,out}}}{\dot{n}_{\text{CO,in}}} \quad (2.33)$$

3 Das Reformer-SOFC-System

Ein Reformer-SOFC-System besteht meistens aus Reformer, Nachbrenner und Turbine zur Nutzung der Enthalpie des heißen Abgasstroms. Zur Reformierung flüssiger Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Kerosin und Diesel für mobile Anwendungen haben sich autotherme Reformer weitestgehend durchgesetzt. Katalytische partielle Oxidation ist für mobile Anwendungen aufgrund der Einfachheit des Verfahrens noch attraktiver. Die Nachteile sind jedoch Rußbildung, vorwiegend bei der Verwendung von Kraftstoffen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ein geringerer Wirkungsgrad. Dampfreformierung ist für mobile Anwendungen eher unattraktiv aufgrund des großen Gewichts, sowie der wenig dynamischen Betriebsweise aufgrund Wärmetransportlimitierung.

Der berechnete Bedarf an elektrischer Leistung während des Fluges liegt bei 440 kW. Rothammer [76] sieht einen maximalen Leistungsbedarf von ca. 1050 kW während des Fluges und 300 kW zum Starten der Triebwerke.

3.1 Reformer-SOFC-Systeme in der Literatur

3.1.1 NASA

Die NASA untersucht ein System mit autothermem Reformer und SOFC, das heiße Anodenoffgas wird mit der Kathodenabluft nachverbrannt. Das Brennerabgas dient der Erhitzung der Kathodenluft und der Verdampfung des Wassers. Das Kerosin und die Luft aus dem Verdichter werden direkt in den Reformer eingedüst. Abbildung 3-1 zeigt das Konzept. Die Abluft aus der Kabine dient dem System zur Versorgung, sie tritt mit einem Druck von 751 mbar und einer Temperatur von 20 °C in den Kompressor ein. Der Reformer wird mit einem steam-to-carbon-ratio von $S/C = 0,7$ und einem Luftverhältnis $O/C = 0,95$ betrieben.

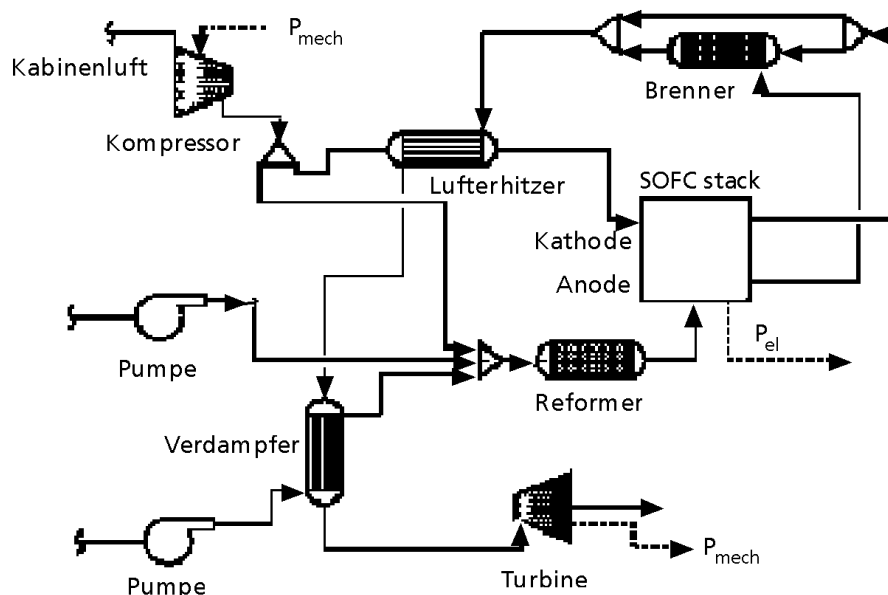


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des SOFC Reformer Systems nach einem Entwurf der NASA [77]

Die NASA-Studie kommt zu dem Ergebnis, dass ein Wirkungsgrad des Hybridsystems von 62,6 % bei einem Gewicht von 1396 kg erreicht werden kann. Das entspricht in etwa dem vierfachen Gewicht einer konventionellen APU basierend auf einer Gasturbine mit Generator.

3.1.2 Boeing

Boeing verfolgt ein ähnliches Konzept wie die NASA. Jet A-1 wird in einem Wärmeübertrager über den Anoden-Offgasstrom verdampft. Das Patent [78] schließt alle Reformerarten ein. Luft für die SOFC wird in einem Kompressor verdichtet, der Kompressor sitzt auf der gleichen Welle wie die Turbine, über die der heiße Abgasstrom geleitet wird. Auch hier wird in einem Nachverbrenner das Anoden-Offgas mit der heißen Kathodenabluft nachverbrannt. Das Wasser im Offgasstrom wird nach der Turbine abgeschieden und in den Kreislauf zurückgeführt. Abbildung 3-2 zeigt das Prozessschema.

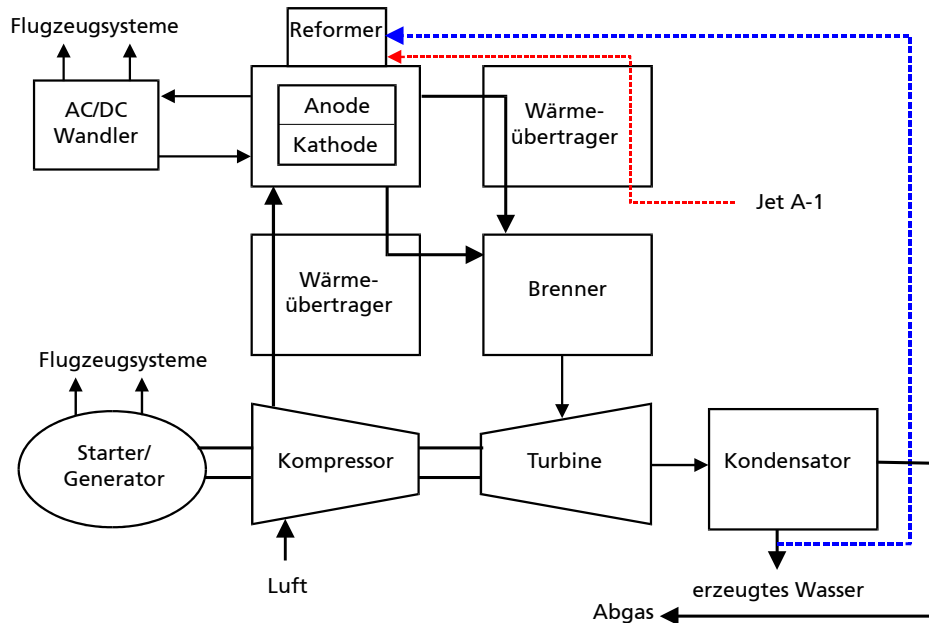


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Reformer Brennstoffzellensystems von Boeing [78]

3.1.3 Webasto und Vaillant

Webasto arbeitet in einer Kooperation mit Vaillant an der Entwicklung einer APU für LKWs im Leistungsbereich von 1 – 10 kW (el.). Das Brenngas wird über katalytische partielle Oxidation von Diesel erzeugt und versorgt eine SOFC, die in einer Kooperation von Fraunhofer IKTS und der H.C. Starck GmbH entwickelt wird. Das Anoden-Offgas wird in einem Porenbrenner mit Frischluft nachverbrannt. Die Kathodenluft wird über das Abgas des Brenners in einem Wärmeübertrager erhitzt.

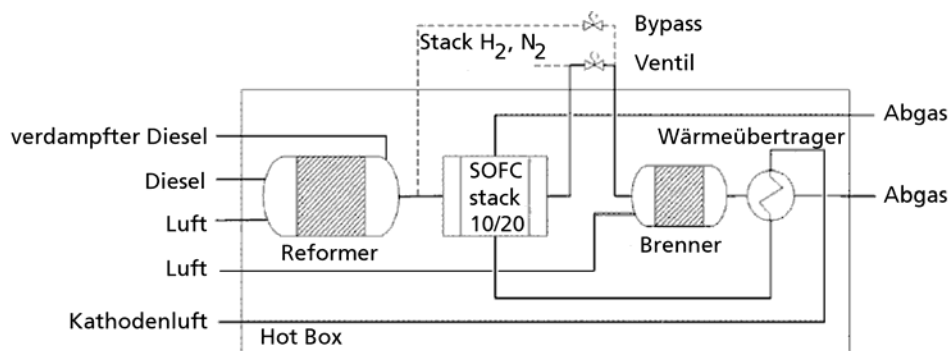


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des APU Systems nach [79]

Die neu gegründete Staxera GmbH, eine Joint Venture von Webasto und H.C. Starck, soll in Zukunft die Stackentwicklung (Leistungsklasse 500 W bis 50 kW, die Einzelzellen sind elektrodengestützt) übernehmen und vorantreiben [80].

3.1.4 BMW

BMW arbeitet intensiv an der Entwicklung einer APU für PKWs. Der angestrebte elektrische Leistungsbereich sind 5 kW, das System besteht aus einem CPOX Reformer (Kraftstoff Benzin) und einer SOFC. Im Nachbrenner wird das Anoden Offgas verbrannt. Über die genaue Stromführung werden keine Angaben gemacht. Abbildung 3-4 zeigt einen Prototypen der APU bestehend aus SOFC-Stack, CPOX-Reformer, Nachbrenner, Startbrenner, Wärmeübertrager und Peripherie wie Pumpen, Gebläsen und Ventilen.

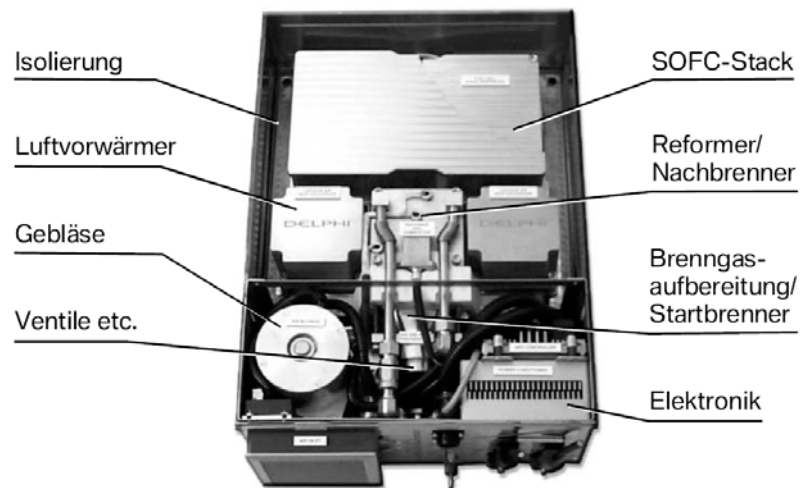


Abbildung 3-4: Bild der 5 kW APU mit SOFC [81]

3.2 Stationäre Systemsimulation des Reformer-SOFC-Systems

Um herauszufinden, welches Reformerkonzept für die Kopplung mit einer SOFC im Hinblick auf Systemwirkungsgrad und Wasserausbeute am besten geeignet ist, wurde eine Systemsimulation mit Hilfe von ChemCAD der Firma Chemstations (Houston, TX) für die Verfahren Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung durchgeführt. Mit ChemCAD können verfahrenstechnische Prozesse mit oder ohne chemischer Reaktion verknüpft und simuliert werden.

Die Reformertypen wurden in der Simulation mit Hilfe eines sogenannten Gibbs-Reaktors abgebildet. Die Ermittlung der Zusammensetzung des Produktgases erfolgt über die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Gleichgewichtskonstanten aller Einzelreaktionen werden berechnet und anschließend über das Massenwirkungsgesetz verknüpft. Es besteht die Möglichkeit, inerte Stoffe zu definieren (z. B. Luftstickstoff) und die Bildung von Feststoffen (z. B. Ruß) zu untersuchen.

Die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ einer homogenen Gasphasenreaktion mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und den reagierenden Stoffen X_i nach der Erhaltungsgleichung

$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad (3.34)$$

ist definiert als

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_R G}{RT} \quad (3.35)$$

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ lässt sich aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und -entropie $\Delta_R S$ mit

$$\Delta_R H = \sum_i \nu_i H_i \quad (3.36)$$

und

$$\Delta_R S = \sum_i \nu_i S_i \quad (3.37)$$

als

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S \quad (3.38)$$

berechnen [82]. Unter Annahme einer idealen Gasphase ergibt sich die Enthalpie $H(T)$ eines Stoffes aus der Standardbildungsenthalpie H_B , der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck $C_p(T)$ und der Temperatur bei Standardbedingungen T^+ als

$$H(T) = H_B + \int_{T^+}^T C_p(T) dT \quad (3.39)$$

Ist der Stoff im Standardzustand flüssig (z. B. Wasser) ergibt sich unter Annahme einer idealen Gasphase die Enthalpie aus

$$H(T) = H_B + \int_{T^+}^{T_s} C_p^L(T) dT + \Delta H_V(T_s) + \int_{T_s}^T C_p^G(T) dT \quad (3.40)$$

mit der Verdampfungsenthalpie ΔH_V bei der Siedetemperatur T_s sowie der molaren Wärmekapazität bei konstantem Druck der Flüssigkeit $C_p^L(T)$ und der Gasphase $C_p^G(T)$. Die Entropie eines idealen Gases S ist mit der Standardentropie S^+ berechenbar:

$$S(T) = S^+ + \int_{T^+}^T \frac{C_p(T)}{T} dT. \quad (3.41)$$

Der Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Zusammensetzung der als ideal angenommenen Gasphase ist mit dem Bezugsdruck p^+ , den Partialdrücken der reagierenden Stoffe p_i und $\Delta \nu = \sum \nu_i$ gegeben als

$$\ln K(T) = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^+} \right)^{\nu_i} \quad (3.42)$$

Die Lösung des Gleichungssystems aus allen $K_i(T)$ nach Gleichung (3.42) liefert die Produktgaszusammensetzung. Diese Vorgehensweise macht es schwierig, die Anwesenheit fester Reaktionsprodukte wie z. B. Kohlenstoff zu überprüfen [83]. In der Analyse von Reformierungsprozessen wird daher die Methode der Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie bevorzugt angewendet. Die Gibbs'sche Freie Enthalpie G einer Mischung aus n Komponenten (davon 1 bis m in der idealen Gasphase und $m+1$ bis n als Feststoffe) bei der Temperatur T , dem Druck p und mit den Stoffmengen aller Spezies der Mischung n_j lässt sich ausdrücken als [84]

$$G = G(T, p, n_j) \quad (3.43)$$

Das chemische Potential der Spezies j ist definiert als

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, p, n_{i \neq j}} \quad (3.44)$$

Damit lässt sich G ausdrücken als

$$G = \sum_{j=1}^n \mu_j n_j \quad (3.45)$$

Im chemischen Gleichgewicht hat die Funktion G ein Minimum. Als Randbedingung gilt die Erhaltung der Anzahl der Atome in der Form

$$b_i^0 = \sum_{j=1}^n a_{ij} n_j = b_i \quad i = 1, \dots, I \quad (3.46)$$

b_i^0 bezeichnet die Anzahl der Atome des Elements i in den Edukten, a_{ij} die Anzahl der Atome des Elements i in der Komponente j im Produkt und b_i die Anzahl der Atome des Elements i im Produkt. b_i^0 und b_i sind in der Realität immer gleich. Für die Berechnung wird ein Term Π

$$\Pi = G + \sum_{i=1}^I \lambda_i (b_i - b_i^0) \quad (3.47)$$

eingeführt, mit dem die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\delta \Pi = \sum_{j=1}^n \left(\mu_j + \sum_{i=1}^I \lambda_i a_{ij} \right) \delta n_j + \sum_{i=1}^I (b_i - b_i^0) \delta \lambda_i = 0 \quad (3.48)$$

λ_i bezeichnet die Lagrange Multiplikatoren. Werden δn_j und $\delta \lambda_j$ als unabhängige Variablen betrachtet gilt

$$\mu_j + \sum_{i=1}^I \lambda_i a_{ij} = 0 \quad (3.49)$$

Für das ideale Gas gilt

$$\frac{\mu_j}{RT} + \ln \left(\frac{n_j}{n_{\text{ges}}} \right) + \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \sum_{i=1}^I \pi_i a_{ij} = 0 \quad j = 1, \dots, m \quad (3.50)$$

mit

$$n_{\text{ges}} = \sum_{j=1}^m n_j = 0 \quad j = 1, \dots, m \quad (3.51)$$

und

$$\pi_i = \frac{\lambda_i}{RT} \quad (3.52)$$

Für Feststoffe gilt

$$\frac{\mu_j}{RT} + \sum_{i=1}^I \pi_i a_{ij} = 0 \quad j = m+1, \dots, n. \quad (3.53)$$

Bei gegebenen Werten von T und p bilden die Gleichungen (3.46) und (3.50) bis (3.53) ein System aus $n+I+1$ Gleichungen zur Berechnung der n Unbekannten n_j , der I Unbekannten π_i und n_{ges} .

3.2.1 Beschreibung der Ersatzgemische für Jet A-1

Da Kerosin ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe ist, muss bei der Simulation ein Ersatzgemisch mit ähnlicher Molmasse und H/C Verhältnis verwendet werden. In der Literatur finden sich verschiedene Ersatzgemische [17].

In Tabelle 3-1 ist die Zusammensetzung der beiden vereinfachten Ersatzgemische dargestellt. Tabelle 3-2 gibt die Zusammensetzung des vollständigen Ersatzgemisches nach Rachner [17].

Tabelle 3-1: Zusammensetzung der zwei vereinfachten Ersatzgemische für Jet A-1 nach [17]

		Ersatzgemisch 1 (EG1)			Ersatzgemisch 2 (EG2)		
Name	Dichte [kg/m ³]	Gew.-%	Mol.-%	Vol.-%	Gew.-%	Mol.-%	Vol.-%
n-Undekan	740	79,00	74,75	80,96	69,55	64,08	72,40
n-Propylcyclohexan	793	10,00	13,54	9,48	20,56	24,64	18,00
1,2,4-Trimethylbenzol	880	11,00	11,72	9,56	9,88	11,27	9,60
Summenformel		C _{10,49} H _{21,67}			C _{10,28} H _{20,37}		
Molmasse [g/mol]		147,55			143,49		

Tabelle 3-2: Zusammensetzung des vollständigen Ersatzgemisches (EG3) nach [17]

Summenformel	Name	Molmasse [g/mol]	Massenanteil [%]	Molanteil [%]
C ₈ H ₁₈	n-Oktan	114,23	1,136	1,506
C ₉ H ₂₀	n-Nonan	128,26	8,472	9,996
C ₁₀ H ₂₂	n-Dekan	142,28	15,910	16,922
C ₁₁ H ₂₄	n-Undekan	156,31	14,050	13,603
C ₁₂ H ₂₆	n-Dodekan	170,34	14,154	12,575
C ₁₃ H ₂₈	n-Tridekan	184,37	14,670	12,042
C ₁₄ H ₃₀	n-Tetradekan	198,39	7,438	5,674
C ₁₅ H ₃₂	n-Pentadekan	212,42	2,170	1,546
C ₉ H ₁₈	n-Propylcyclohexan	126,24	6,397	7,669
C ₁₀ H ₂₀	n-Butylcyclohexan	140,27	3,403	3,671
C ₈ H ₁₀	Ethylbenzol	106,17	0,635	0,905
C ₉ H ₁₂	1,2,4-Trimethylbenzol	120,19	6,463	8,137
C ₁₀ H ₁₄	1,2,4,5-Tetramethylbenzol	134,22	5,102	5,753
C _{10,75} H _{22,08}	-	151,30	100	100

Um zu überprüfen, ob sich die Ersatzgemische rechnerisch hinsichtlich der Reformierungseigenschaften unterscheiden, wurde für $S/C = 1,5$, $\lambda = 0,3$ und $T = 800$ °C die Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases mit ChemCAD berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst und in Abbildung 3-5 aufgetragen. Unabhängig von der Zusammensetzung des Ersatzgemisches ergaben sich immer annähernd gleiche Produktgaszusammensetzungen, die maximale Abweichung des Molanteils Wasserstoff betrug 1 %, bezogen auf den Mittelwert. Zwar ist das S/C -Verhältnis und Luftverhältnis λ konstant, die Stoffmengenströme am Reaktoreintritt unterscheiden sich aber wegen des unterschiedlichen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der Kerosine. Für den Vergleich zwischen Berechnung und Experiment muss die Elementarzusammensetzung des benutzten Kerosins genau bekannt sein.

Tabelle 3-3: Gleichgewichtszusammensetzung des Reformats bei $T = 800^\circ\text{C}$, $S/C = 1,5$ und $\lambda = 0,3$, berechnet mit ChemCAD, (Summenfehler sind rundungsbedingt), alle Angaben in Vol.-%.

Gemisch	Summenformel	H/C	CH_4	CO	CO_2	H_2	N_2	H_2O
EG1	$\text{C}_{10,49}\text{H}_{21,67}$	2,065	9,01E-5	11,12	7,84	28,90	32,82	19,31
EG2	$\text{C}_{10,28}\text{H}_{20,37}$	1,981	9,50E-3	11,40	7,91	29,01	32,59	19,08
EG3	$\text{C}_{10,75}\text{H}_{22,08}$	2,055	9,52E-5	11,30	7,80	29,16	32,64	19,09

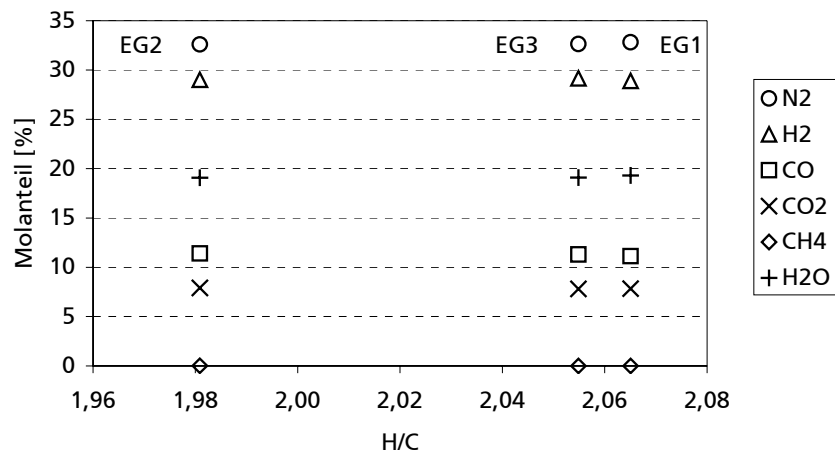


Abbildung 3-5: Zusammensetzung des Produktgases für verschiedene Kerosin-Ersatzgemische mit unterschiedlichem H/C bei $T = 800^\circ\text{C}$, $S/C = 1,5$ und $\lambda = 0,3$.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde EG 1 für die Berechnungen mit ChemCAD verwendet, weil aus Konvergenzgründen ein Gemisch mit maximal drei Komponenten erwünscht war und EG1 einen höheren Aromatengehalt abbildet als EG2.

Tabelle 3-4: Unterer Heizwert des vereinfachten Ersatzgemisches für Jet A-1 EG1

		LHV [MJ/kg]	Massenanteil [%]
n-Undekan	C ₁₁ H ₂₄	44,61	79,00
n-Propylcyclohexan	C ₉ H ₁₈	43,23	10,00
1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	41,49	11,00
LHV (EG1) [MJ/kg]		44,13	

Neben den in Tabelle 3-3 aufgeführten Stoffen wurden bei der Simulation die höheren Kohlenwasserstoffe C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 und C_3H_8 berücksichtigt, kamen aber in den Produktströmen nicht vor. Das deckt sich mit den Erkenntnissen von Docter und Lamm [85]. Docter und Lamm führen thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen zur Bewertung von unterschiedlichen Konzepten zur Synthesegaserzeugung durch. In der Realität ist ein messbarer Anteil höherer Kohlenwasserstoffe im Produktgas enthalten. Dies ist im experimentellen Teil dieser Arbeit in Kapitel 6 dargestellt.

3.2.2 Einfluss von Temperatur und Luftverhältnis auf die Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht

Die Zusammensetzung des Produktgases bei der Reformierung variiert stark mit der Reaktortemperatur. Diese ist im autothermen Betrieb von der Reformereintrittstemperatur und den Parametern λ und S/C abhängig. Eine gebräuchliche Darstellung zur Beurteilung von Reformierungsprozessen, z. B. bei unterschiedlichen Eintrittstemperaturen oder verschieden großen Wärmeverlusten an die Umgebung, ist die Auftragung der Produktgas-

zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht über der Temperatur für konstante Betriebsparameter S/C und λ .

Bei niedrigen Temperaturen sind die Reformierungsprodukte zum größten Teil Methan und Kohlendioxid mit einem geringen Kohlenmonoxid- und Wasserstoffanteil. Erst bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Gleichgewichtszusammensetzung wird in diesem Bereich zum überwiegenden Teil durch die homogene Wassergas-Shift-Reaktion bestimmt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht immer weiter von rechts nach links, d.h. auf die Seite des CO.

Abbildung 3-6 zeigt den beschriebenen Zusammenhang für ein Luftverhältnis von $\lambda = 0,32$ und $0,34$ und ein S/C -Verhältnis von $1,75$. Bei diesen Parametern wurden im Rahmen dieser Arbeit Langzeitversuche durchgeführt, die in Kapitel 6.1.4 dargestellt sind.

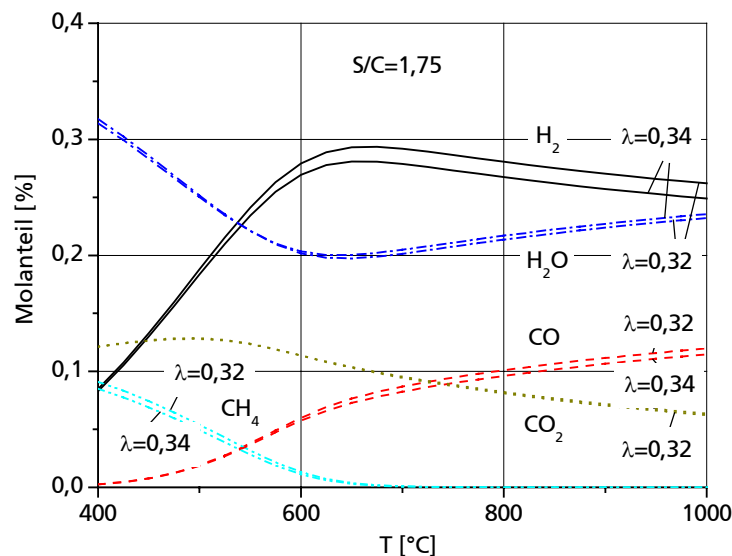


Abbildung 3-6: Gleichgewichtszusammensetzung des Produktgases für verschiedene Temperaturen bei $S/C = 1,75$ und $\lambda = 0,32$ bzw. $\lambda = 0,34$, berechnet mit ChemCAD (isotherm) und EG1 ($p = 1$ bar)

3.2.3 Das SOFC Modell

Zur Beschreibung der SOFC im ChemCAD-Modell wurde eine einfache Excel-UnitOP, basierend auf Visual Basic, programmiert.

Das elektrochemische Verhalten ist gemäß einer Kennlinie hinterlegt, die am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (ITT, Institut für Technische Thermodynamik) mit reinem Wasserstoff gemessen wurde [86]. Diese ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Eine Regression mit Polynomansatz der Spannung in Abhängigkeit der Stromdichte ergab folgende Gleichung:

$$U_{\text{SOFC}} = -0,134 i^3 + 0,3796 i^2 - 0,7739 i + 1,0641. \quad (3.54)$$

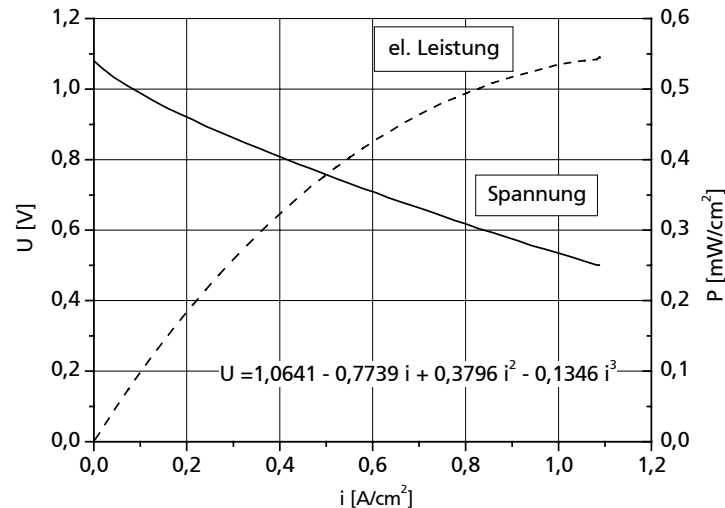


Abbildung 3-7: Kennlinie, die für das ChemCad Modell hinterlegt wurde

Vorgabewerte im Modell (Excel-UnitOP) sind neben der Kennlinie die Zellenzahl, Umsatz an Wasserstoff, Umsatz an Kohlenmonoxid, die aktive Oberfläche einer Einzelzelle, Temperatur, elektrische Leistung und das Luftverhältnis von Reformer und SOFC. Aus Kennlinie, Leistung, Zellenzahl und aktiver Oberfläche kann man den Arbeitspunkt berechnen.

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung kann man die reversible Zellspannung bei gegebener Temperatur für H_2 und CO berechnen, vgl. Gleichungen (2.25) bis (2.26). Über die Berechnung des Spannungswirkungsgrades (Gleichung (2.29) erhält man bei bekanntem Umsatz an H_2 und CO, Gleichungen (2.32) und (2.33), den benötigten Massenstrom an Kerosin. Über die Luftverhältnisse von Reformer und SOFC werden dann die Luftvolumenströme iteriert.

Um den Einfluss des Drucks auf den Wirkungsgrad zu untersuchen, wurde eine Variation des Systemdrucks durchgeführt. Die Simulation wurde durchgeführt für einen von Druck 2,2 bar und 3 bar absolut. Nach dem Fuel Cell Handbook [87] kann der Einfluss des Druckes folgendermaßen beschrieben werden:

$$\Delta U = 59 \cdot \log \frac{p_2}{p_1} \quad (3.55)$$

ΔU ist die hier die Überspannung, in mV, vgl. Abbildung 2-13.

Die Gleichung ist eine Sonderform der Nernst-Gleichung (Gleichungen (2.22) und (2.23)) und basiert auf der Annahme, dass die Überspannung vom Druck dominiert wird und mit zunehmendem Druck abnimmt. Der Einfluss des Drucks auf das Verhalten des Reformers kann durch das Prinzip von Le Chatelier beschrieben werden. Bei molzahlvergrößernden Reaktionen findet bei Druckanstieg eine Verlagerung des Gleichgewichts auf die Eduktseite statt. Der Unterschied zwischen einem Druck von 2,2 und 3,0 bar auf die Produktgasausbeute und Gaszusammensetzung ist jedoch sehr gering [88].

Bei der Berechnung wird die Anzahl der Zellen und die Brenngasausnutzung konstant gehalten. Die Anzahl der Zellen wurde so gewählt, dass bei 100 kW (el.) eine Einzelzellspannung von 0,7 V vorliegt. Es wird angenommen, dass H_2 und CO in der SOFC elektrochemisch umgesetzt wird, (2.18) und (2.19).

3.2.4 Variation des Reformerkonzepts

Als Ersatzgemisch für Jet A-1 wurde EG1 nach Tabelle 3-1 verwendet. Die Gaszusammensetzung nach den verschiedenen Bauteilen ist in Tabelle 3-6, Tabelle 3-7 und Tabelle 3-8 zusammengefasst. Die Verschaltung der Bauteile in der Simulation ist in Abbildung 3-8, Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10 dargestellt. Die parasitäre Energie, die von Lüftern und Pumpen verbraucht wird, ist dabei nicht berücksichtigt. Im Modell verlässt das Abgas das

System im entspannten Zustand. Es wird über eine Mikrogasturbine mit Generator zusätzlich elektrischer Strom erzeugt, um Pumpen zu betreiben und die Verdichter über die mechanische Energie der Gasturbine anzutreiben. Alle Komponenten werden als adiabat betrachtet, der Druckabfall wird vernachlässigt.

Das größte Problem eines Brennstoffzellensystems mit Wassergewinnung für eine Flugzeuganwendung ist das Fehlen einer geeigneten Wärmesenke zur Kondensation des Wassers. Als Zuluft für Reformer und SOFC dient Kabinenabluft mit einem Druck von 800 mbar [89] während des Fluges und Luft mit Umgebungsdruck von 1,0 bar am Boden. Während des Fluges herrscht ein Systemdruck von 2,2 bar, am Boden von 3,0 bar (absolut). Die Annahmen und Randbedingungen sind in Tabelle 3-5 dargestellt.

Tabelle 3-5: Vorgaben bei der Simulation

Komponente	Vorgabe im Modell
SOFC	isotherm 800 °C, $\lambda_{\text{SOFC}} = 2$, $U_{\text{f,H}_2} = 0,7$, $U_{\text{f,CO}} = 0,55$, Eduktvorwärmung auf 800 °C
Reformer	Gibbs-Reaktor, isotherm, 800 °C, $\lambda_{\text{ATR,POX}} = 0,3$, $S/C_{\text{ATR}} = 1,5$, $S/C_{\text{SR}} = 2$, Eduktvorwärmung auf 400 °C
Druck	2,2 und 3,0 bar absolut
Kompressor	Wirkungsgrad 80 %, polytrope Verdichtung
Wärmeübertrager	idealer Wärmeübergang, adiabat
Brenner bei ATR und POX	stöchiometrischer Reaktor, komplette Verbrennung, adiabat
Brenner bei SR	Gibbs-Reaktor, isotherm 1000 °C
Turbine	Wirkungsgrad 80 %, polytrope Expansion, Generatorwirkungsgrad 90 %

3.2.4.1 Dampfreformer

Der Brenner stellt die Wärme zur Dampfreformierung bereit. Im Modell wird der Brenner als isothermer Gibbs-Reaktor bei 1000 °C simuliert. Als treibende Temperaturdifferenz zwischen Dampfreformer und Brenner wurde ein Wert von 200 °C angenommen. Der Energieinhalt der Restgase im Anodenoffgas reicht nicht aus um diese Temperatur zu erreichen. Daher wird in der Simulation vor dem Brenner Kerosin zugegeben. Die im Brenner freigesetzte Reaktionsenthalpie wird auf die Reaktionsenthalpie der endothermen Dampfreformierungsreaktion angepasst. Der Wirkungsgrad des Dampfreformers berechnet sich nach Formel (2.16), wobei sich der Massenstrom Kerosin zusammensetzt aus dem Massenstrom in den Dampfreformer und dem Massenstrom in den Brenner.

Der Austritt des Brenners ist mit dem Eintritt der heißen Seite des Lufterhitzers verbunden. Nach Durchströmen des Lufterhitzers wird die Wärme des Abgases zur Verdampfung und Überhitzung des Wasserstroms für den Dampfreformer verwendet. Das im Verdampfer weiter abgekühlte Gas wird in einer Turbine entspannt. Die Turbine hat die Aufgabe den Verdichter der Kathodenluft anzutreiben. Außerdem wird die restliche Energie verwendet, um mit Hilfe eines Generators Strom zu erzeugen.

Die berechneten Gaszusammensetzungen an den beschriebenen Punkten können den Tabellen neben den Diagrammen entnommen werden.

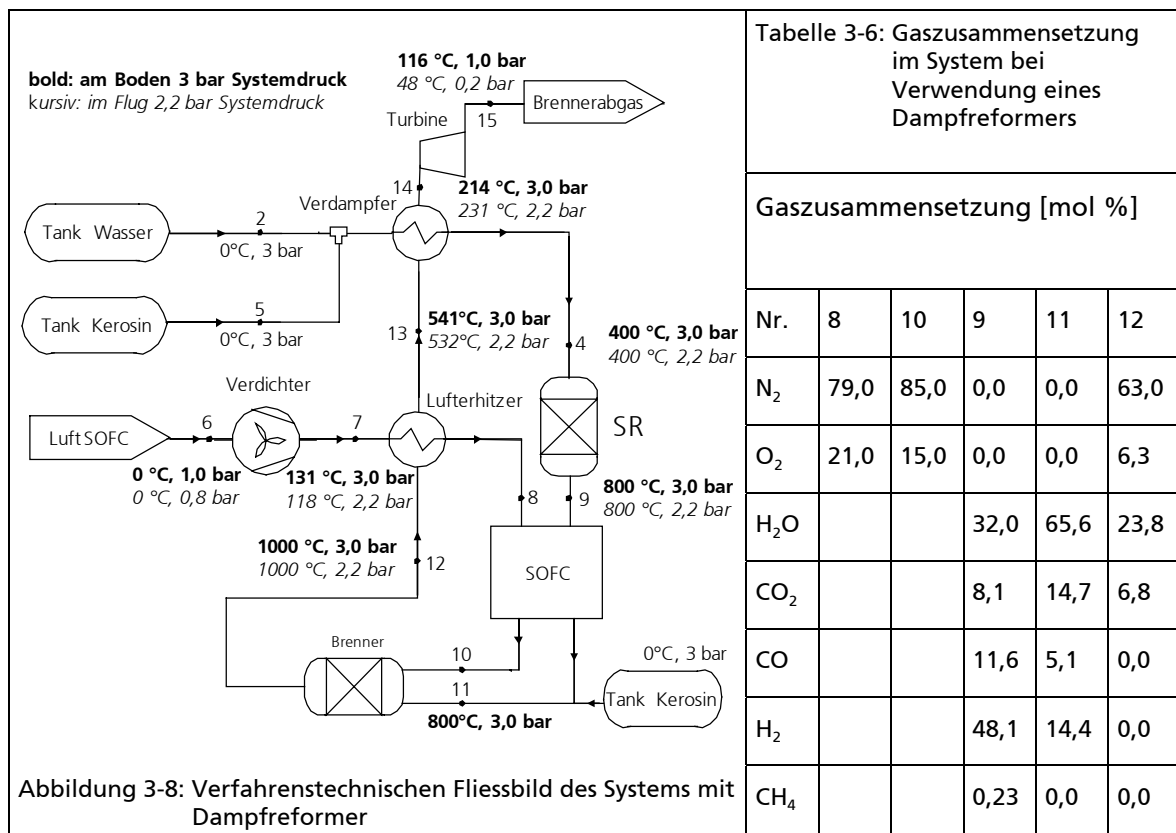


Abbildung 3-11 zeigt den Systemwirkungsgrad nach Gleichung (3.56).

$$\eta_s = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{\text{JetA}-1} \cdot H_{u,\text{JetA}-1}} = \eta_{\text{Ref}} \cdot U_f \cdot \eta_{\text{SOFC}} \quad (3.56)$$

Vergleicht man die Systemvarianten Dampfreformer, autothermer Reformer und partielle Oxidation in Verbindung mit einer SOFC, stellt man fest, dass der Dampfreformer im Hinblick auf den energetischen Wirkungsgrad und die partielle Oxidation im Hinblick auf die Wasserproduktion die besten Ergebnisse erzielen. Die höhere Wasserausbeute bei der partiellen Oxidation beruht darauf, dass kein Wasser mehr in das System zurückgespeist wird. Der Verlauf der Kurven entspricht dem Verlauf der Strom/Spannungs-Kennlinien, bei höherer Leistungsdichte sinkt der elektrische Wirkungsgrad aufgrund von ohmschen Verlusten und Hemmung des Massentransports bzw. des Ladungsdurchgangs. Die Druckvariation zeigt, dass der Systemwirkungsgrad bei 3 bar aufgrund der geringeren Überspannung höher ist. Das heißt, dass eine unter Druck betriebene SOFC kleiner ausgelegt werden kann, als eine bei Umgebungsdruck betriebene SOFC.

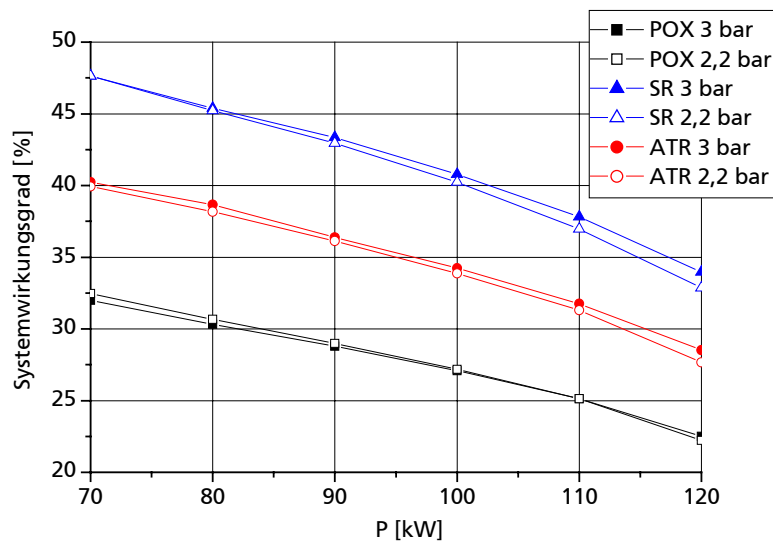


Abbildung 3-11: Ergebnis der Systemsimulation – Systemwirkungsgrad

Abbildung 3-12 zeigt den Wirkungsgrad der Reformervarianten und der SOFC in Abhängigkeit der Stackleistung. Die Unterschiede des Wirkungsgrads der SOFC werden mit der Abhängigkeit der Nernst-Spannung von der Gaszusammensetzung bei den verschiedenen Reformervarianten begründet. Das wirkt sich besonders bei der Systemvariante partielle Oxidation aus. Bei der Dampfreformierung erhält man einen Wirkungsgrad von ca. 100 %, da die Reaktionsenthalpie für die endotherme Dampfreformierung verlustfrei vom Brenner übertragen wird. Bei POX und ATR wird ein Teil des Brennstoffs im Reaktor partiell oxidiert. Die partielle Oxidation und das simultane Ablaufen mehrerer Reaktionen bzw. Mischprozesse sind thermodynamisch gesehen irreversibel und damit verbunden mit Verlusten.

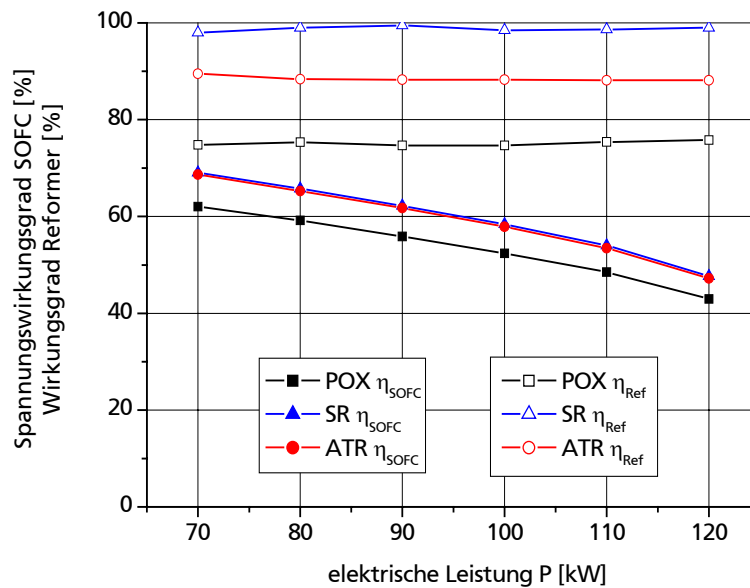


Abbildung 3-12: Ergebnis der Systemsimulation – Reformer- und SOFC Wirkungsgrad

Abbildung 3-13 zeigt die Wasserproduktion, d.h. den maximal möglichen Massenstrom an Wasser, der dem System entnommen werden kann, wenn alles auskondensiert wird.

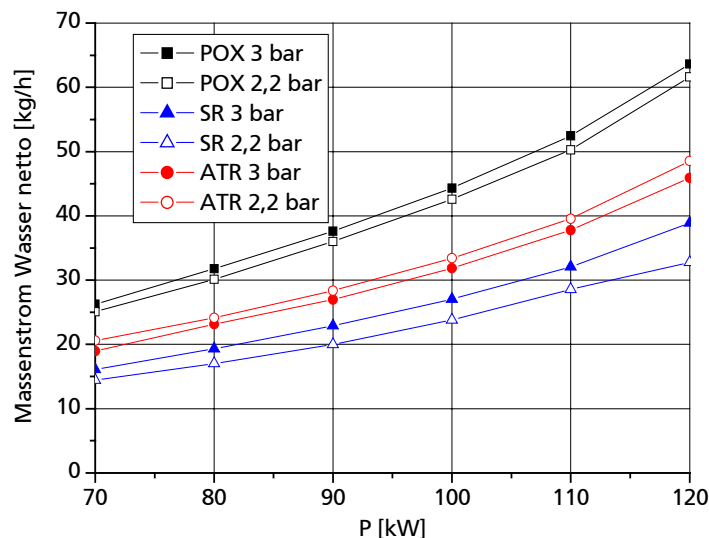


Abbildung 3-13: Ergebnis der Systemsimulation – Wasserproduktion

Dies ist technisch unrealistisch. Nimmt man an, dass 75 % des im Offgas enthaltenen Wassers kondensiert wird, dann gilt die Daumenregel, dass man bei einem System mit autothermem Reformer in etwa so viel Wasser gewinnen kann, wie man Kerosin aufwendet (Abbildung 3-14). Dazu müsste man das Offgas nach der Turbine bei einem Druck von 0,2 bar auf 7 °C und bei 1 bar auf 33 °C abkühlen. Die Bereitstellung einer Wärmesenke, um das Gas auf diese Temperatur abzukühlen stellt eines der größten Probleme dar. Zur Verfügung steht die sogenannte „RAM Air“, deren Bereitstellung allerdings mit einem Schubkraftverlust erkauft wird. Bundschuh et al. [90] befassen sich in ihrer Veröffentlichung mit dem Einfluss verschiedener Brennstoffzellenarchitekturen auf den spezifischen Kerosinverbrauch bei Referenzflugmissionen und kommen zu dem Schluss, dass Kabinenluft zur Kühlung verwendet werden muss, um mit einem SOFC-System überhaupt Einsparungen gegenüber einem konventionellen System zu erhalten.

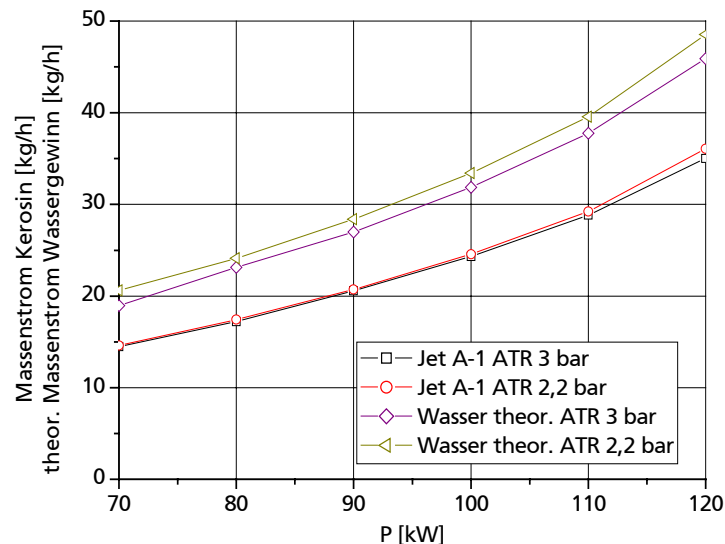


Abbildung 3-14: Ergebnis der Systemsimulation autothermer Reformer: Maximal mögliche Wasserproduktion im Vergleich zum Kerosinverbrauch

Zur Abschätzung des Wassergehalts im Synthesegas eines autothermen Reformers zeigt Abbildung 3-15 den Volumenanteil Wasserdampf im Reformat in Abhängigkeit von λ und S/C, berechnet mit ChemCAD.

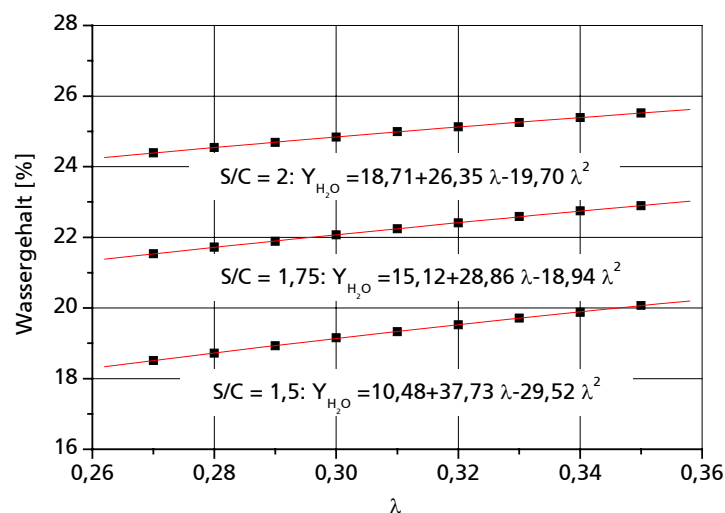


Abbildung 3-15: Wassergehalt des Synthesegases in Abhängigkeit von S/C und λ bei Verwendung eines ATR

Abbildung 3-16 zeigt die mechanische Leistung von Turbine und Kompressor bei 2,2 bar und 3,0 bar in Abhängigkeit der elektrischen Leistung, die von einem Brennstoffzellensystem erzeugt wird für einen autothermen Reformer. Bei einem Systemdruck von 2,2 bar und einem Umgebungsdruck von 0,2 bar ist der Überschuss an mechanischer Leistung, die nicht als Kompressorleistung verbraucht wird, besonders groß.

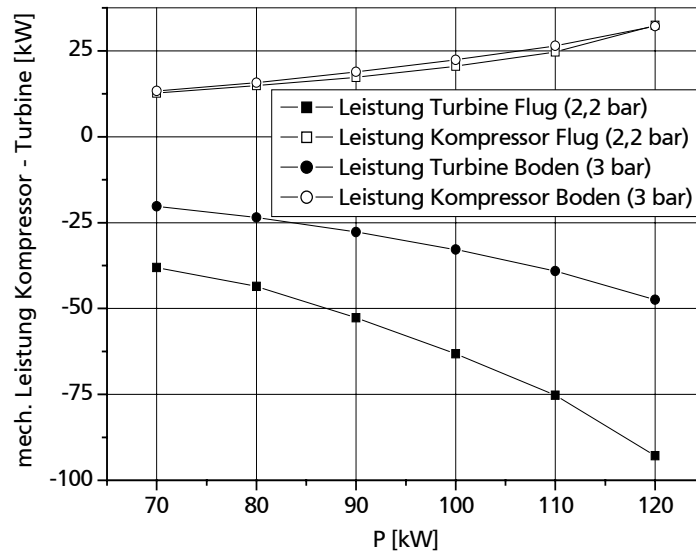


Abbildung 3-16: Vergleich der erforderlichen Leistung für Kompressor von Reformerluft und Kathodenluft der SOFC und der freiwerdenden Leistung in der Turbine für den ATR am Boden (3 bar) und während des Fluges (2,2 bar)

Diese Energie wird über einen Generator in elektrischen Strom umgewandelt. Abbildung 3-17 zeigt die elektrische Leistung dieses Generators in Abhängigkeit der elektrischen Leistung des Brennstoffzellensystems. Die Nutzung der Turbinenleistung ist mit Lärmemissionen verbunden. Die geringen Lärmemissionen eines Brennstoffzellensystems sind ein Hauptvorteil für Flugzeugbauer. Steffen [77] berechnet bei einem SOFC-Reformer-GT-Hybridsystem einen Systemwirkungsgrad von 62,6 %.

Beim Betrieb am Boden reicht die Leistung, die die Turbine freisetzt, gerade aus, um den Kompressor für Reformer und Kathodenluft der SOFC anzutreiben. Während des Betriebs im Flug steht bei Verwendung von Kabinenluft und Entspannung des Offgases auf 0,2 bar Leistung zur Verfügung, die zusätzlich in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Damit wird der Wirkungsgrad von 40 % auf 53 % (bei 70 kW) unter Teillast bzw. von 27 % auf 40 % bei 120 kW (Volllast) erhöht.

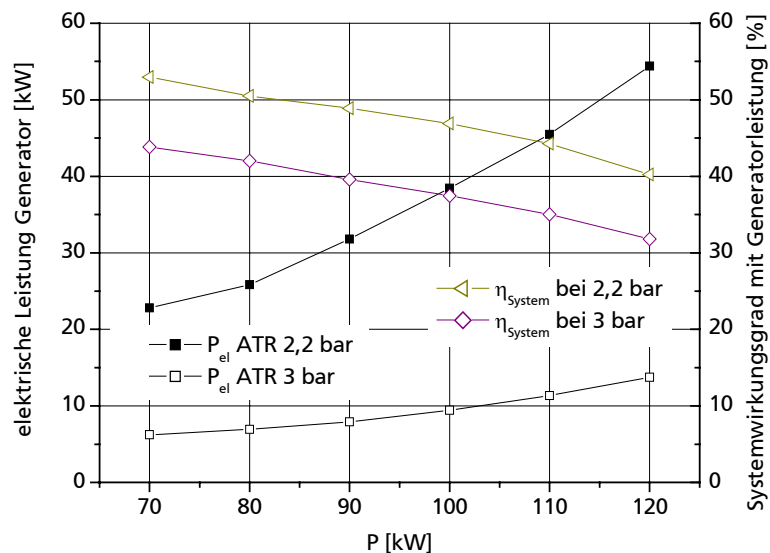


Abbildung 3-17: Elektrische Leistung, durch Generator erzeugt und Systemwirkungsgrad eines Hybridsystems, für den ATR bei 2,2 bar und 3,0 bar Systemdruck

3.3 Gewicht-Volumen-Studie des autothermen Reformers

Die Leistungsdichte eines Reformer-Brennstoffzellensystems für Flugzeuganwendungen muss möglichst hoch sein. Als Fernziel wird eine Leistungsdichte von mindestens 1 kW/kg angestrebt [10]. Bundschuh [90] nimmt ein Stackgewicht von 6,42 kg/kW an. Bei einem Scale-Up des Reformers mit Wärmeübertrager nach der Konstruktion entsprechend Abbildung 4-5, Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 und der Entschwefelung ergibt sich das in Abbildung 3-18 dargestellte Gewicht der Einzelkomponenten. Es handelt sich dabei um das Gewicht von nicht optimierten Prototypen, d.h. es ist ein großes Einsparpotential vorhanden. Das Gewicht von Pumpen und Massenflussreglern wurde in der Betrachtung vernachlässigt.

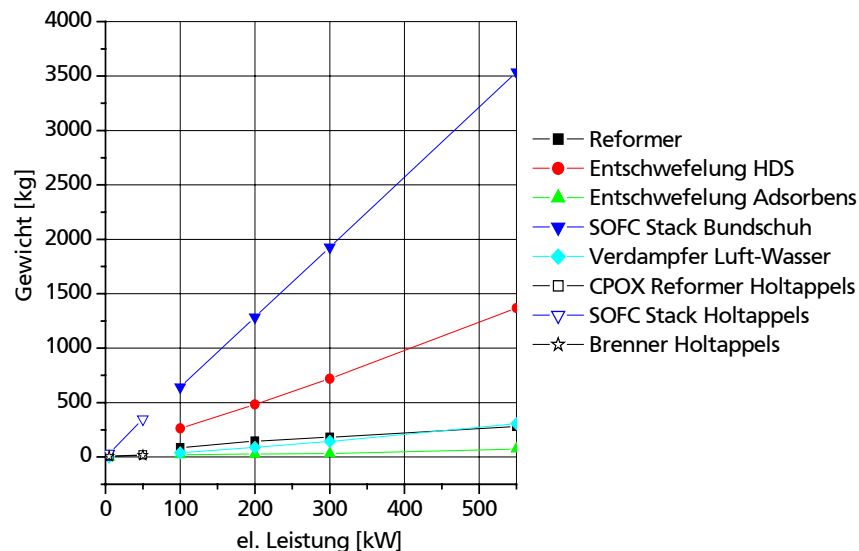


Abbildung 3-18: Gewicht des Reformers, der Entschwefelung und des Stacks in Abhängigkeit der installierten elektrischen Leistung

Folgende Annahmen wurden bei der Berechnung des Reaktorgewichts getroffen:

- konstante Strömungsgeschwindigkeit der Edukte im Wärmeübertrager,
- Peripherie wie Pumpen und Massenflussregler wird vernachlässigt,
- 12 bar Druck in HDS und
- 3 bar Druck in Reformer.

Nur der Reformer mit Verdampfer alleine hätte demnach ein spezifisches Gewicht von ca. 1 kg/kW. Die aus zwei Reaktoren bestehende HDS-Entschwefelung (siehe Kapitel 6.2.1) ist ausgelegt für einen Reaktordruck von 12 bar. Somit ergibt sich ein Gesamtgewicht von Reformer mit Brennstoffzelle von ca. 7,5 kg/kW. Steffen [77] berichtet in seiner Studie von einem Systemgewicht von 1396 kg bei einer elektrischen Leistung 440 kW. Er vergleicht das mit dem Gewicht einer konventionellen Gasturbinen APU (Honeywell Modell 331-500) von 331 kg bei einer Leistung von 969 kW (auf Meereshöhe).

Holtappels et al. [91] untersucht das Gewicht und Volumen eines SOFC-Stacks mit CPOX zur Synthesegaserzeugung und eines Nachbrenners im Leistungsbereich von 5 und 50 kW für Anwendungen in Automobilen. Er ermittelt ein Gesamtgewicht des Systems von 45 kg und 385 kg. Dabei entfallen jeweils 77,8 % und 90,9 % des Systemgewichts auf den Stack, der Rest auf Brenner und Reformer (vgl. auch Abbildung 3-18).

4 Beschreibung der Teststände

4.1 Der autotherme Reformier

Dem autothermen Reformier gilt in dieser Arbeit die größte Aufmerksamkeit, er wurde am genauesten untersucht. Es wurden zwei Anlagen aufgebaut, ein 5 kW-Teststand mit elektrischem Verdampfer und ein vollautomatisierter 1 kW-Teststand mit kombiniertem Kohlenwasserstoff/Offgasbrenner. Die Leistungsangaben basieren auf dem unteren Heizwert von Jet A-1 mit 7238,3 kJ/mol.

4.1.1 Beschreibung des 5 kW-Teststands

Der Reaktor besteht aus drei Sektoren, jeder enthält eine Katalysatorwabe. Nach jedem Segment hat man Zugang über zwei Rohre, die in die Flansche eingearbeitet sind. Zum einen werden hier Thermoelemente eingebracht, um die Temperatur an jeweils sechs verschiedenen Stellen im Katalysator zu messen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, Gasproben zu ziehen, die dann an Hand eines Gaschromatographen analysiert werden. Der Reaktorkopf besteht aus einer Mischkammer, in die Anschlüsse für die Zugabe von verdampftem und flüssigem Kerosin, und dem überhitzten Wasser-Luft-Gemisch integriert sind.

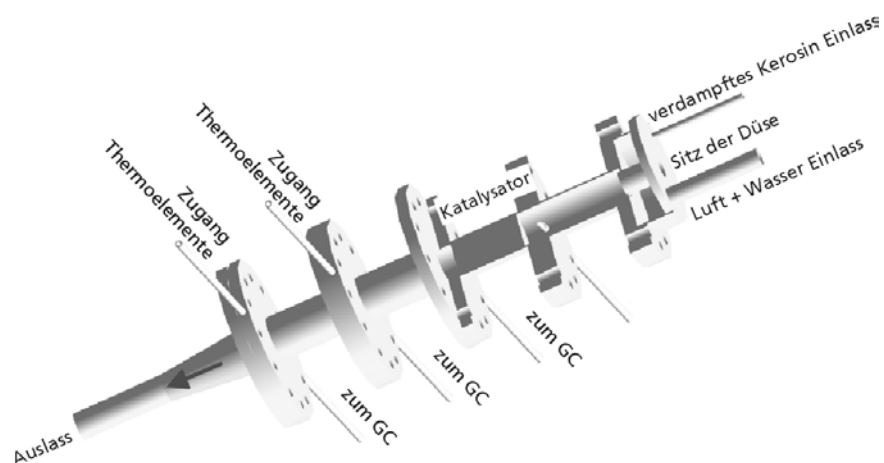


Abbildung 4-1: Autothermer Reformierreaktor des 5-kW Teststands

Abbildung 4-1 zeigt eine schematische Zeichnung des soeben beschriebenen Reaktors. Das flüssige Kerosin wird über eine Einstoffdüse, die zentral in den Reaktorkopf integriert ist, eingedüst. Bei Verwendung von verdampftem Jet A-1 kann es über eine zweite Zuführung in die Mischkammer strömen. Es vermischt sich dann hier mit dem überhitzten Luft-Wasser-Gemisch und strömt über einen Ringspalt, der um die Düse integriert ist in den eigentlichen Reaktorraum. Der Raum vor dem Katalysator dient als Vormischraum und ist deshalb relativ lang ausgelegt. Hier ist besonders wichtig, dass ein Zünden des Kerosin-Luft-Gemisches vermieden wird, da sonst das Kerosin unter starker Rußbildung unterstöchiometrisch partiell oxidiert wird. Die Strömungsverteilung und Verdampfung sowie Verweilzeit der Kerosintröpfchen werden mit dem Programmpaket Fluent® berechnet. Die Geometrie sowie die Ergebnisse sind in Kapitel 5 dargestellt.

Abbildung 4-2 zeigt ein Foto des zusammengebauten Reaktors. Man erkennt am unteren Bildrand die Ventile für die Probenahme mit dem GC und am oberen Bildrand die Zugänge für die Thermoelementbündel. Am linken Bildrand ist die Mischkammer mit den

Edukteingängen und am rechten Bildrand die Verjüngung des Reaktors zum Produktgasauslass erkennbar.

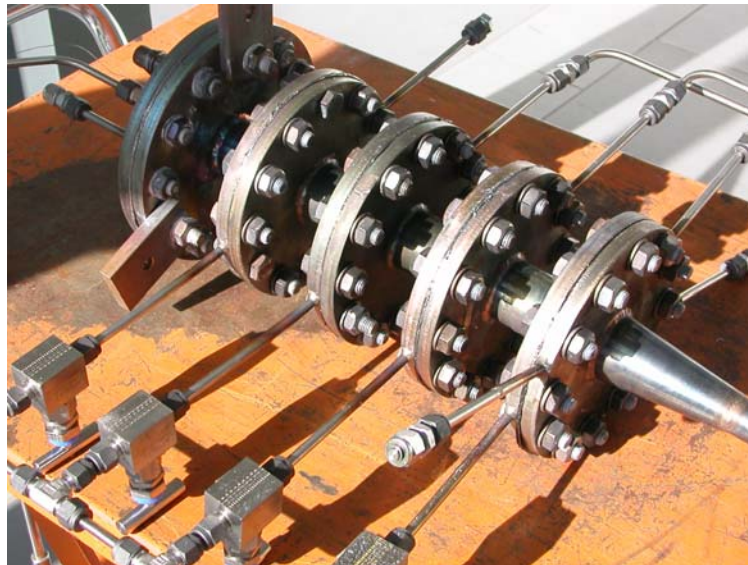


Abbildung 4-2: Foto des Reaktors der 5-kW-Anlage

Abbildung 4-3 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage. Kerosin und flüssiges Wasser werden mit Membranpumpen der Firma Grundfos [92] dosiert. Die Gasvolumenströme in den Reaktor werden von Massenstromreglern der Firma MKS [93] geregelt. Der Luftvolumenstrom in den Reaktor beeinflusst die Temperatur im Katalysator am stärksten. Die Zugabe von Stickstoff ist aus Sicherheitsgründen vorgesehen und kann ebenfalls über einen Massenstromregler gesteuert werden.

Wasser und Luft werden vor dem Verdampfer gemischt, kontinuierlich verdampft und überhitzt. Der Verdampfer besteht aus einem elektrisch beheizten Spiralrohr. Die elektrische Leistung der Heizbänder beträgt max. 5,9 kW, um auch bei höheren S/C-Verhältnissen noch ausreichende Eintrittstemperaturen zu erreichen. Die Heizbänder werden von einem elektrischen Vier-Kanal-Regler der Firma PSG [94] geregelt. Um Wärmeverluste zu minimieren sind Verdampfer und Reaktor wärmedämmend. Die gesamte Anlage wird über ein Labview®-Programm gesteuert, das über eine GPIB Schnittstelle mit einem Messrechner verbunden ist. Die Erfassung der Messdaten erfolgt über einen Mehrkanal-Datenlogger der Firma Agilent [95]. Dieser wird über das Labview®-Programm angesprochen. Der Datenlogger übernimmt Temperaturmessung über Typ K Thermoelemente, Ansprechen der Membranpumpen über zwei Analog-Out-Kanäle und Ansprechen der Magnetventile über vier Digital-Out-Kanäle. Die Massenflussregler werden über ein vi (virtual instrument = Programm in Labview®) der Firma MKS separat über eine RS-232-Schnittstelle angesprochen.

Im Betrieb mit der Entschwefelung (vgl. 4.1.2) wird das dampfförmige Gemisch aus Kerosindampf und Restwasserstoff in die Mischkammer geleitet und mit dem Luft-Wasser-Gemisch über den Ringspalt in den Reaktor eingedüst.

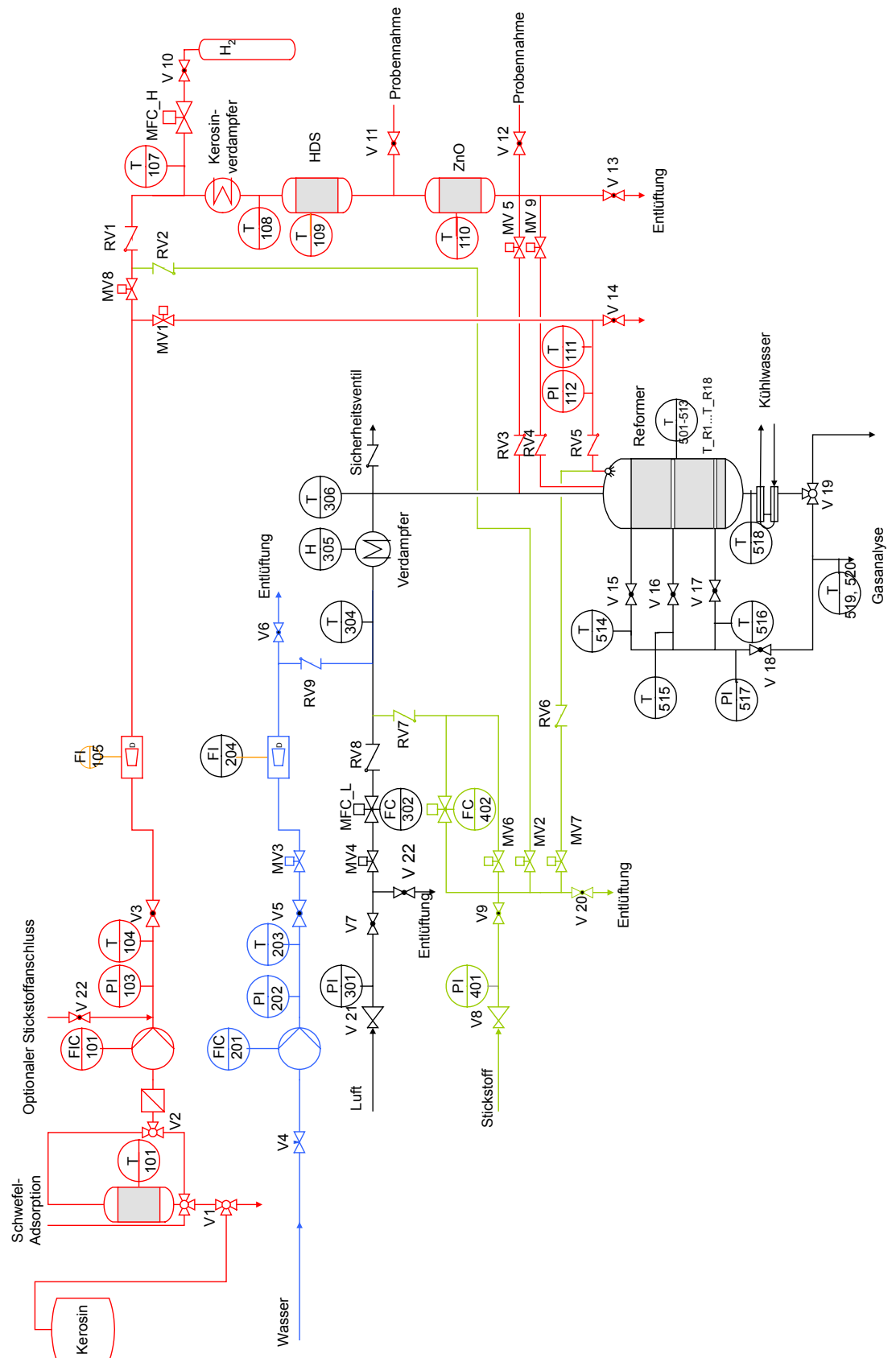


Abbildung 4-3: Fließbild der 5 kW-Anlage, hier mit integrierter Entschwefelung

4.1.2 Beschreibung des Teststands zur Untersuchung der Entschwefelung

Die Entschwefelung wurde separat, d.h. nicht in der Anlage zur autothermen Reformierung integriert, untersucht. Dazu wurden zwei Teststände aufgebaut: ein Teststand zur Untersuchung der hydrierenden Entschwefelung (HDS = Hydrodesulphurisation) und einer zur direkten adsorptiven Entfernung der flüssigen Schwefelbestandteile aus dem Kraftstoff (SARS = selective adsorption for removing sulphur).

Der Teststand zur Untersuchung des HDS-Prozesses besteht aus zwei Reaktoren: einem Reaktor für den Entschwefelungskatalysator und einem Reaktor mit Zinkoxid (ZnO) zur Entfernung des entstehenden Schwefelwasserstoffs. Die Reaktoren sind auf einen Druck von ca. 12 bar ausgelegt. Der Teststand zur hydrierenden Entschwefelung ist in Abbildung 4-3 dargestellt (vgl. grauer Kasten). Jet A-1 wird von einer Membranpumpe, die einen Gegendruck von 12 bar überwinden kann, gefördert und mit Wasserstoff gemischt. Der Wasserstoff wird über einen Massenflussregler von MKS dosiert. In einem elektrisch beheizten Kerosinverdampfer (Bauart vgl. Wasserverdampfer Kapitel 4.1.1.) wird das Kerosin verdampft und leicht überhitzt. Der Wasserstoff wird vor dem Wärmeübertrager zugemischt, um Dampfstöße zu vermeiden. Die Schwefelkomponenten im verdampften Kerosin-Wasserstoff-Gemisch reagieren im HDS-Reaktor zu Schwefelwasserstoff und dem schwefelarmen Kraftstoff.

Der Entschwefelungskatalysator, bestehend aus CoO und MoO₃, muss vor der ersten Anwendung reduziert werden, d.h. bei einer Temperatur von ca. 350 °C wird ein Gemisch aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff (>100 ppm H₂S) über den Katalysator geleitet bis kein Wasser mehr entsteht. Der Entschwefelungsreaktor sowie der ZnO-Reaktor hatte ein Volumen von je einem Liter. Beide Katalysatoren wurden von der Firma Süd-Chemie [96] erworben.

Der einfachste Weg zur Entschwefelung ist der SARS Prozess. Der Aufbau ist ebenfalls in Abbildung 4-3 dargestellt. Die flüssigen Schwefelkomponenten werden an der Oberfläche des Adsorbens, bestehend aus nullwertigem Ni mit sehr großer innerer Oberfläche, gebunden. Dieser Prozess läuft bei Raumtemperatur und noch besser bei Temperaturen um 100 °C ab. Das Adsorbens ist sehr reaktiv und kann nicht regeneriert werden. Mit dem Adsorbens darf aufgrund seiner kanzerogenen Wirkung und seiner sehr hohen Reaktivität im Kontakt mit Sauerstoff nur unter sehr hohen Sicherheitsauflagen gearbeitet werden. Darin liegt auch der entscheidende Nachteil dieser Methode. Ma [97] betrachtet den SARS Prozess zur Tiefenentschwefelung in Kombination mit der hydrierenden Entschwefelung als sehr vielversprechenden Prozess in zukünftigen Raffinerien. Das Adsorbens wird ebenfalls von der Firma Süd-Chemie vertrieben.

4.1.3 Beschreibung des 1 kW-Teststands

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens der autothermen Reformierung von Kerosin Jet A-1 wurde ein zweiter Teststand im Leistungsbereich von 1 kW aufgebaut. Die entscheidenden Veränderungen zum 5 kW-Teststand sind die Einbindung eines Brenners, der mit Kohlenwasserstoffen und Offgas der Brennstoffzelle betrieben werden kann, die Vollautomatisierung mit Labview und die Kombination von Verdampfer und Reformierreaktor mit Zweistoffdüse und Vormischkammer zu einem Bauteil. Abbildung 4-5, Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 zeigen diese Einheit in der isometrischen Ansicht, in der Seitenansicht, in der Draufsicht und in zwei Schnitten.

Die Zweistoffdüse ist in den Zeichnungen nicht enthalten, sie wurde oben auf die Mischkammer aufgeschweißt (in Abbildung 4-7 angedeutet). Die Zweistoffdüse ist eine kommerziell erhältliche Düse der Firma Schlick [98]. Der Ausgang des Verdampfers ist mit dem äußeren Kanal der Zweistoffdüse verbunden. Das überhitzte Luft-Wasser-Gemisch wird über den Ringspalt dosiert, das flüssige Kerosin wird über die zentrale Bohrung eingedüst. Wie auch bei der 5 kW-Anlage wird Luft und Wasser vor dem Verdampfer gemischt und überhitzt, Abbildung 4-4 zeigt ein Foto der eingebauten Düse und eine technische Zeichnung der Originaldüse [98]. Die Sechskantmutter am Austritt dient zur Justierung des Sprühwinkels. Der Luftträgerstrom im Verdampfer dient der Vermeidung von Druckstößen.

Die Verdampferwendeln sind im Gegenstrom zum Abgasstrom des Brenners geschaltet. Dazu dienen die Zwischenbleche. Das Verfahrensfließbild der Anlage ist in Abbildung 4-9 dargestellt. Während des Betriebs der Anlage ohne SOFC wird Propan oder Methan verbrannt. Auf den Brenner wird in Kapitel 4.1.3.1 näher eingegangen.

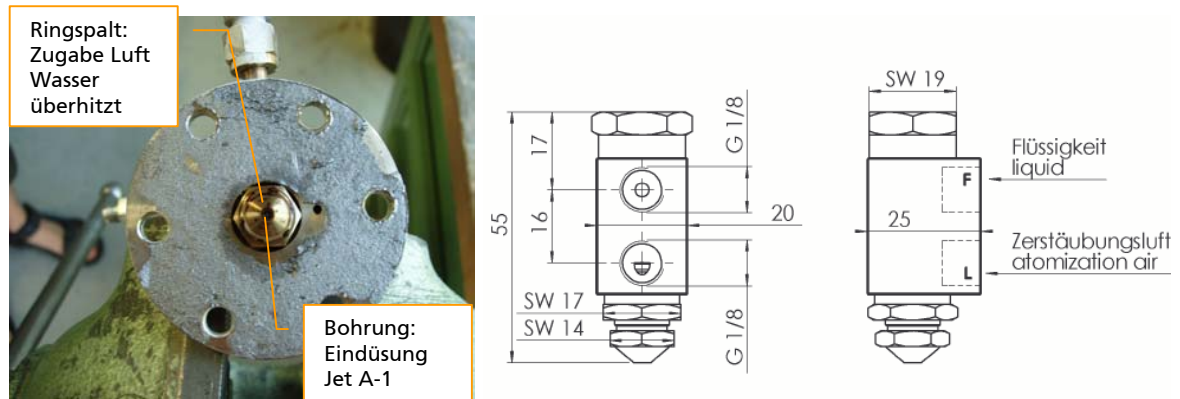


Abbildung 4-4: Zweistoffdüse, Foto von unten im eingebauten Zustand (links), technische Zeichnung (rechts) [98]

Am Rauchgasaustritt des Verdampfers wird der Brenngasstrom durch unterschiedlich große Austrittsöffnungen über den Umfang (vgl. Abbildung 4-8, Schnitt B-B) gedrosselt. Der Rauchgaseintritt ist tangential angeordnet, beide Maßnahmen sollen eine gleichmäßige Umströmung der Wendel mit Rauchgas gewährleisten. Der Zugang für die Thermoelemente ist in den oberen Flansch eingearbeitet, sie werden von oben in die Katalysatorkanäle eingeklebt. Die Thermoelemente bestehen aus Viererbündeln von Typ K Thermoelementen in Inconel-Hülsen mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Durchmesser wurde so klein gewählt, damit durch die geringe thermische Masse schnelle Temperaturänderungen an der Datenerfassung gemessen werden. Ein noch geringerer Durchmesser würde die Thermoelemente zu anfällig für Abbrechen oder Durchbrennen machen.

Zum Einbau des Katalysators kann der obere Teil der Mischkammer abgeschraubt werden. Zur Abdichtung von Flansch und Mischkammer wird ein Metall O-Ring verwendet. Dabei handelt es sich um einen hochtemperaturbeständigen, mit Edelgas gefüllten Inconel-Ring. Metall O-Ringe können bei ausreichend hohem Anpressdruck als Dichtung verwendet werden [99].

Um Verluste des autothermen Reformers durch Abstrahlung zu reduzieren, wurde ein Strahlungsschirm als Schutzhülle um den Reaktor gebaut. Die stehende Luftschicht zwischen Reaktor und Blech soll auch Verluste durch Wärmeleitung verringern.

Die Steuerung erfolgt wie bei der 5 kW-Anlage mit Hilfe von Labview® von National Instruments, die Kommunikation mit dem Messrechner erfolgt über so genannte Field Point-Module, auch von National Instruments. Um eine ausreichende Sicherheit während der Langzeitversuche zu gewährleisten, verfügt die Anlage nicht nur über eine Softwareüberwachung bzw. -abschaltung, sondern auch über eine Hardwareüberwachung, die im Falle eines Softwarefehlers ausgewählte Eingangsgrößen wie Füllstände der Behälter, Druck und Temperatur im Reaktor und der Eduktstränge überwacht und ggf. ein geregeltes Herunterfahren der Anlage auslöst.

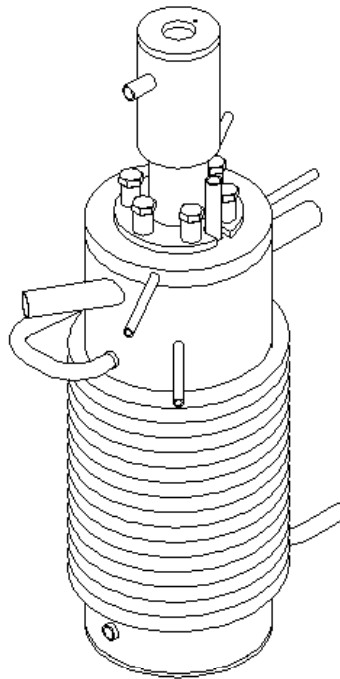


Abbildung 4-5: Kombinierte Verdampfer-Reaktor-Einheit des 1 kW-Reformers

Die Regelung der Brennerluft erfolgt mit Hilfe einer kommerziellen Lambda-Sonde aus dem Kfz-Bereich. Die Lambda-Sonde misst den Sauerstoffüberschuss im Abgasstrom am Brennerausgang. Die Flammüberwachung erfolgt mit einer kommerziellen UV-Sonde. Beide Bauteile werden von Labview angesprochen und überwacht. Die Dosierung der Luft und des Brenngases erfolgt über Massenstromregler von MKS, wobei die Berechnung des Brenngasstroms entweder temperaturgeregelt (PID-Regelung der Mischkammertemperatur im Reformer) oder von Hand über die Vorgabe der Brennerleistung erfolgt. Für den Dauerbetrieb wurde die Temperatur der Mischkammer geregelt, weil so die Verdampfung von Kerosin im Düsenkanal verhindert werden kann. Sobald das Kerosin in der Düse verdampft, reißt der Kraftstoffstrom ab, was zu einem rapiden Anstieg der Luftzahl λ und damit der Temperatur im Reaktor führt.

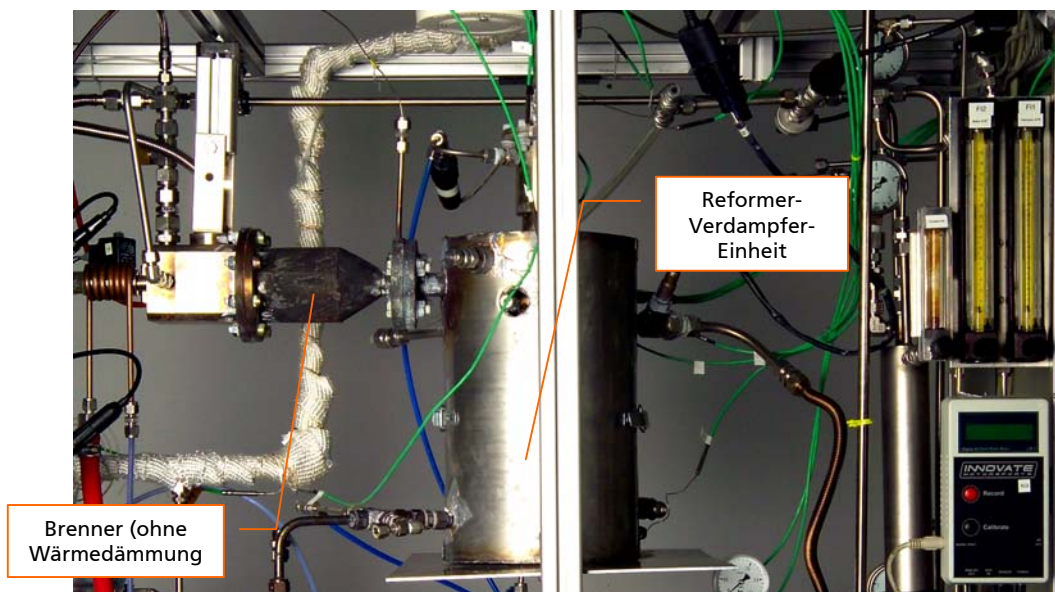


Abbildung 4-6: Foto des Teststands der 1 kW-Anlage

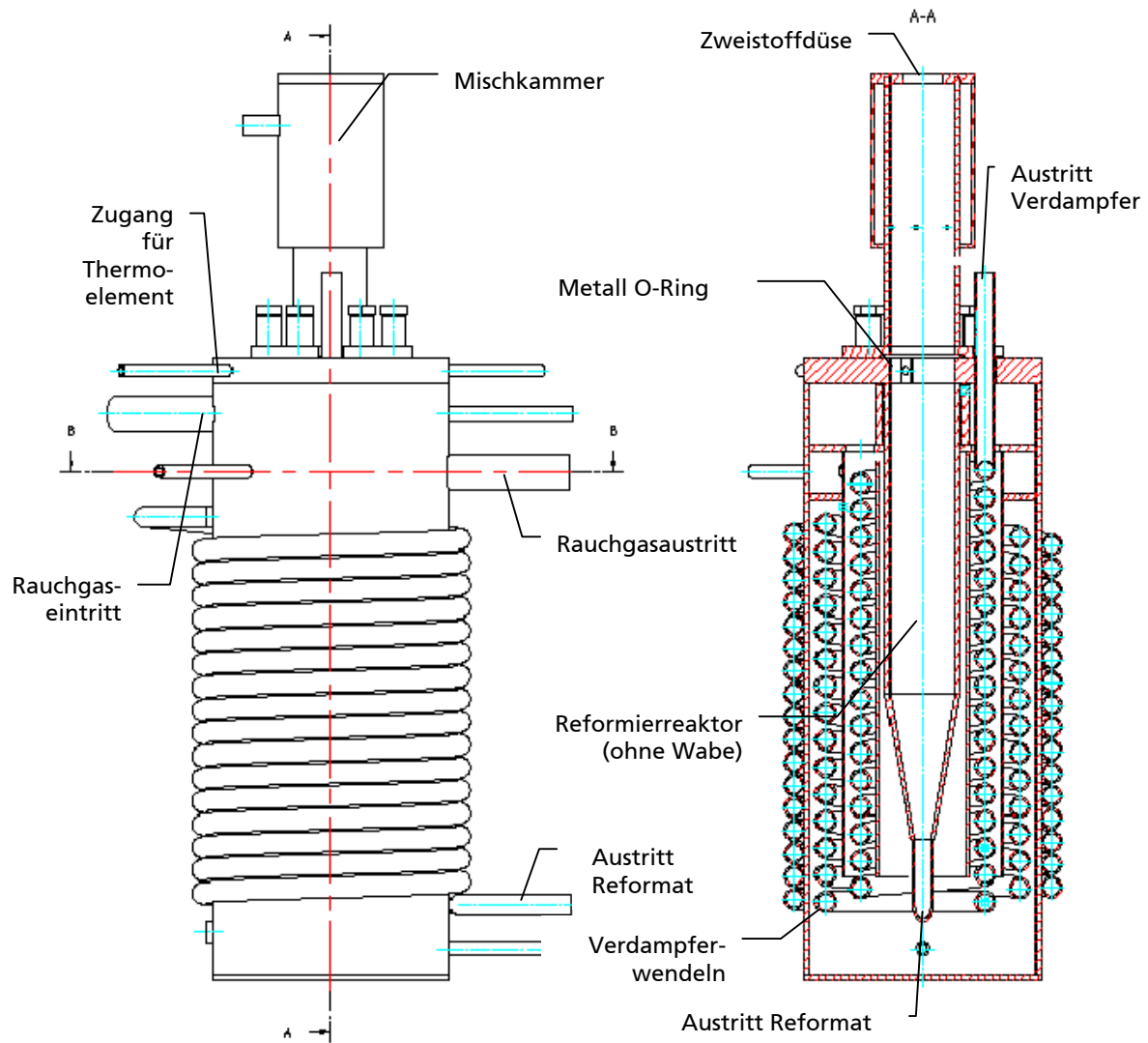


Abbildung 4-7 Seitenansicht und Schnitt der Reaktor-Verdampfer-Einheit des 1 kW-Reformers

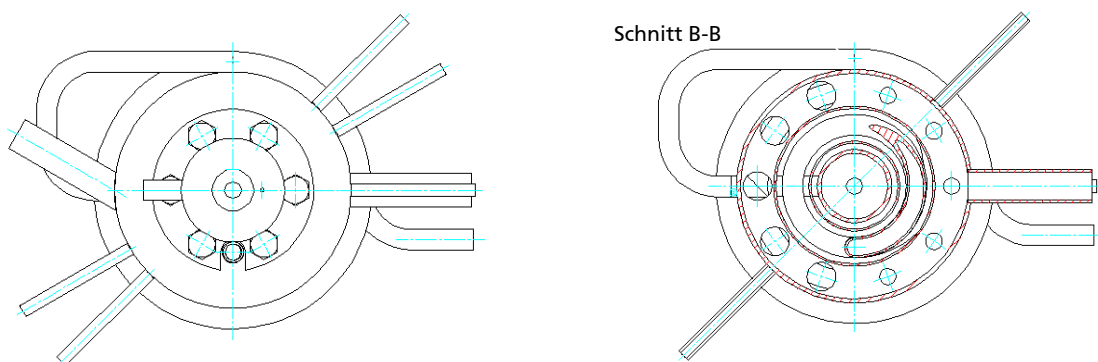


Abbildung 4-8: Draufsicht (links) und Schnitt B-B (rechts) der Reaktor-Verdampfer-Einheit des 1 kW-Reformers

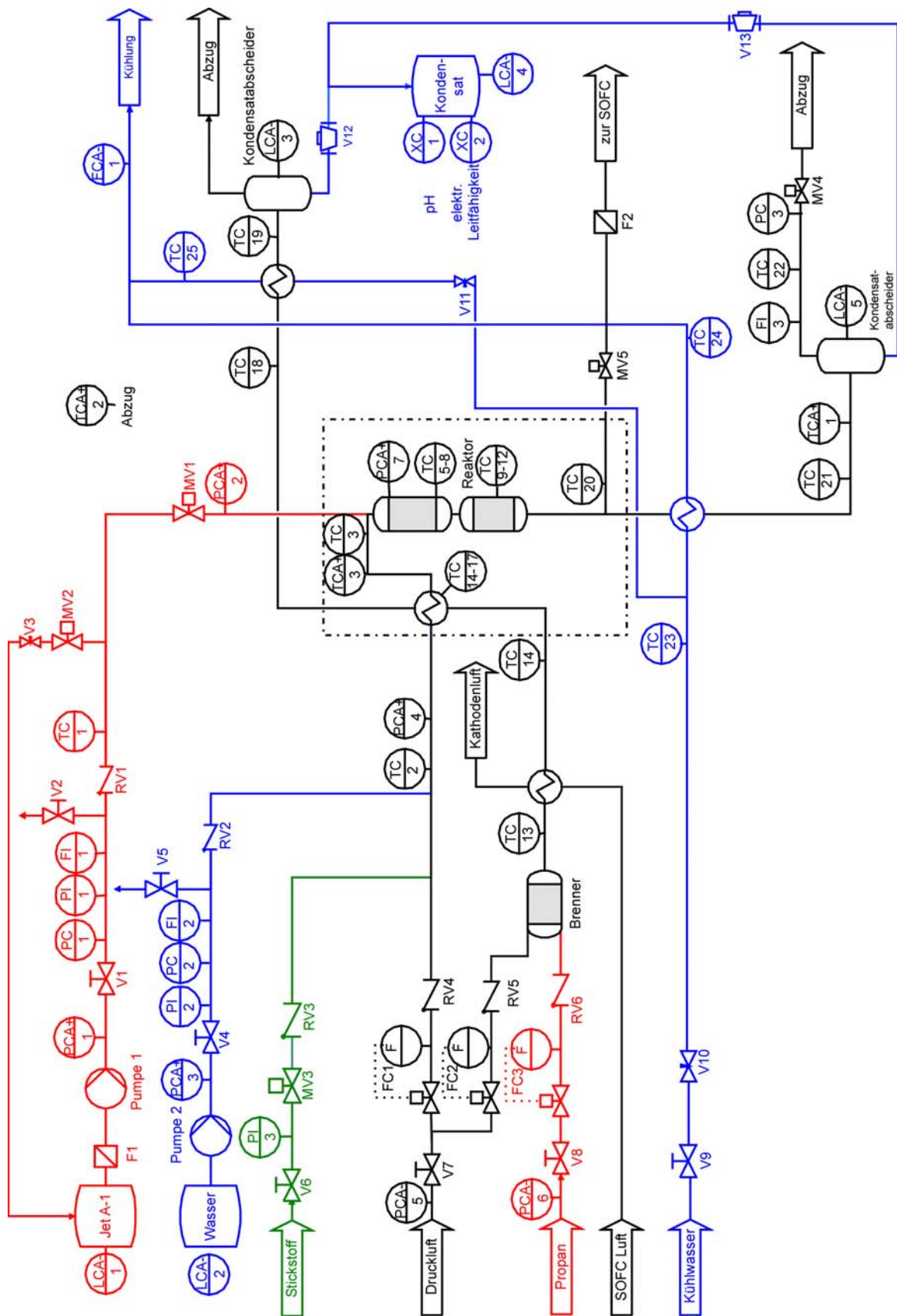


Abbildung 4-9: Verfahrensfließbild der 1 kW-Anlage

4.1.3.1 Der Offgasbrenner

An den Brenner werden folgende Anforderungen gestellt: Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zum Aufheizen der Anlage sowie vollständige Nachverbrennung des Anodenoffgases der SOFC. Vorversuche mit einem kommerziellen Zweistoff-Flammenbrenner haben ergeben, dass die Flamme ab einem Inertgasanteil von ca. 50 % nicht stabilisiert werden kann, da die Zündtemperatur des Gasgemisches nur in einem schmalen Bereich überschritten wird. Rampe [100] nennt folgende Vorteile von Porenbrennern gegenüber konventionellen Flammenbrennern:

- niedrige NO_x Emissionen aufgrund geringerer Verbrennungstemperatur,
- große Reaktionszone aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit der Keramikstruktur und daher größerer Bereich, in dem die Zündgrenze des Gasgemisches überschritten wird,
- größerer Modulationsbereich aufgrund der höheren Flammenstabilität,
- geringere Taktfrequenz bei An-/Aus-Betrieb,
- hohe Anström- und Verbrennungsgeschwindigkeit, daher kompakte Bauform und
- geringere Geräuscentwicklung aufgrund der Begrenzung der Turbulenz durch die Porenabmessungen.

Abbildung 4-10 zeigt die Konstruktion der Brenneinheit. Durst [101] verwendet zwei Porenkörper unterschiedlicher Porosität. Am Eintritt wird ein feiner Keramikschaum angebracht, der ein Rückzünden verhindern soll. Die eigentliche Zündung soll am Eintritt des größeren, zweiten Porenkörpers erfolgen. Aufgrund einer Vielzahl von Experimenten fordert er für den feinen Porenkörper eine Peclet-Zahl von $\text{Pe} < 65$, für den Bereich der eigentlichen Verbrennung im groben Schaum soll die Peclet-Zahl $\text{Pe} > 65$ sein.

Die Peclet-Zahl Pe beschreibt das Verhältnis zwischen Wärmeproduktion durch die Reaktionen und die Wärmeabfuhr durch die Temperaturleitfähigkeit des Gases.

$$\text{Pe} = \frac{s_l \cdot d}{a} \quad (4.57)$$

Hierbei ist s_l die laminare Flammgeschwindigkeit, d die äquivalente Porengröße und a die Temperaturleitfähigkeit des Gasgemisches.

Die verwendeten Schaumkeramiken wurden vom IKTS in Dresden hergestellt und hatten eine Porosität von 20 bzw. 60 ppi. Das entspricht einem Zelldurchmesser von 2,8 – 3,2 mm bei der groben Schaumstruktur bzw. von 0,8 – 1 mm beim feinen Keramikschaum. Wird zur Nachverbrennung Kathoden- und Anodenabgas verwendet, hat man nach der Vermischung folgende Gaszusammensetzung:

- 66 % N_2 , 10 % O_2 , 14 % H_2O , 5 % CO_2 , 2 % CO und 3 % H_2

Die Temperaturleitfähigkeit dieses Gemisches beträgt bei 800 °C: $a = 9,471 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Stoffdaten ChemCAD). Das ergibt bei einer laminaren Flammgeschwindigkeit von reinem Wasserstoff von 3 m/s [38] eine Peclet Zahl von $\text{Pe} = 95$ im groben Keramikschaum und von $\text{Pe} = 32$ im Bereich der feinporösen Struktur.

Ein entscheidender Nachteil der Porenbrennertechnologie ist die Schwierigkeit der Brennerüberwachung. Glaß [102] nennt als weiteren Nachteil den höheren Druckabfall gegenüber Flammenbrennern, der hauptsächlich in der als Flammensperre fungierenden feinporigen Schicht am Eintritt erzeugt wird. In der größeren thermischen Trägheit und der längeren Aufheizzeit sieht er weitere Eigenschaften der Porenbrennertechnologie, die negativ zu Buche schlagen.

Bezüglich der Flammenüberwachung sieht er das größte Potential bei der Ionisationsstromüberwachung und stellt experimentell und numerisch fest, dass das Ionisationssignal bei der Verbrennung in porösen Medien im Vergleich zu freien Flammen deutlich absinkt. Cabeleira [103] beschäftigt sich in seiner Arbeit ausschließlich mit der Anwendung der Ionisationsüberwachung. Er empfiehlt das Anbringen der Elektrode in einer Bohrung im

porösen Medium nahe des Eintritts. Seine Untersuchungen führt er an einem mit Methan befeuerten Flächenporenbrenner durch. Für einen Brenner mit einem Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch als Brenngas empfiehlt er die Beimischung von Kohlenwasserstoffen, um die erwünschte Ionisierungsreaktionen zu erhalten. Aus Zeitgründen wurde bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Porenbrenner eine Überwachung mit Thermoelementen aufgebaut, die aufgrund der thermischen Trägheit für einen Serieneinsatz nicht verwendet werden kann.

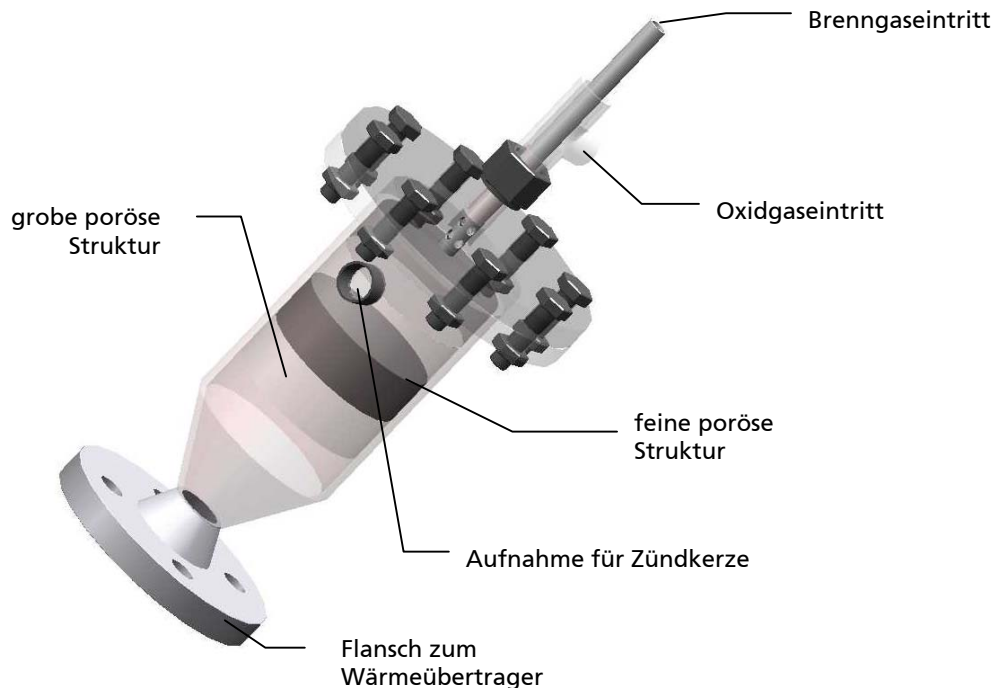


Abbildung 4-10: Schematische CAD-Darstellung des Porenbrenner

4.1.3.2 Der Lufterhitzer

Beim Lufterhitzer für die SOFC-Kathodenluft handelt es sich um einen kompakten Kreuzstromwärmeübertrager der Firma Stewart Warner South Wind Corporation. Der Wärmeübertrager ist gefertigt aus Inconel 625 und beständig für einen Überdruck von 2,5 bar bei 900 °C. Abbildung 4-11 zeigt den Wärmeübertrager.



Abbildung 4-11: Lufterhitzer für Kathodenluft von Stewart Warner South Wind Corporation [104]

Der Lufterhitzer hat eine Übertragungsfläche von $0,6178 \text{ m}^2$ auf der heißen Seite und von $0,6958 \text{ m}^2$ auf der kalten Seite. Der Druckverlust auf der kalten Seite beträgt $0,896 \text{ mbar}$ und $1,241 \text{ mbar}$ auf der heißen Seite.

4.2 SOFC und SOFC-Teststand

Der verwendete SOFC-Stack besteht aus 14 gesinterten Einzelzellen, hergestellt und entwickelt vom Forschungszentrum Jülich. Die planaren Zellen sind anodengestützt, um eine möglichst hohe Leistungsausbeute zu erzielen. Die Abdichtung der Zellen erfolgt mit Glaslot, das durch eine vorgeschriebene Prozedur verarbeitet werden muss. Dies wurde mit Unterstützung des FZJ im Teststand des DLR durchgeführt.

Der Aufbau des Teststands wurde nach den am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt üblichen Richtlinien durchgeführt und ist bei Lang [105] ausführlich beschrieben. Abbildung 4-12 zeigt den schematischen Aufbau.

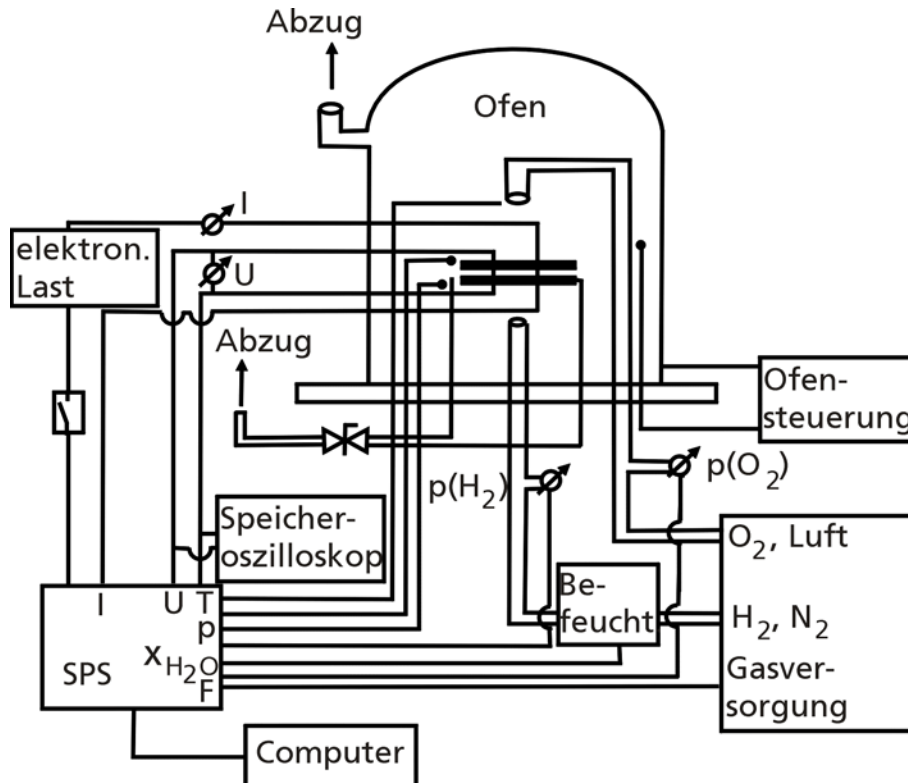


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der SOFC-Messeinrichtung nach [105]

4.2.1 Aufbau des kombinierten Systems mit SOFC

Bei den kombinierten Versuchen von Reformer und SOFC wurde zunächst der Einfluss von Brenngaszusammensetzung und Volumenstrom anodenseitig sowie der Volumenstrom der Luft kathodenseitig untersucht. Dazu wurde der Auslass des Reformers mit der Anode der Brennstoffzelle verbunden. Zum Anfahren des Reformers wurde ein Bypass eingesetzt, über den das Brenngas direkt in den Kühler und anschließend in den Abzug geleitet wurde. Die Hochtemperaturventile V1 und V2 wurden von Hand betätigt. Während dieser Zeit erhielt die Brennstoffzelle Brenngas über den Teststand. Beim Umschalten auf Reformatbetrieb wurde V2 langsam geöffnet und V1 schrittweise geschlossen. Sobald die Anode mit Reformat versorgt war, wurde die Wasserstoffzufuhr vom Teststand mit einem pneumatisch betätigten Ventil unterbrochen.

Die Leitung von Reformerausgang zu Anodeneingang war mit elektrischen Heizbändern schutzbeheizt auf eine Temperatur von 700 °C. Am Reformerausgang wurde Probegas für die Online-Gasanalyse gezogen (1 NI/min). Der Gaschromatograph war am Ausgang der Anode angeschlossen. Abbildung 4-13 zeigt den verfahrenstechnischen Aufbau.

Die Systemversuche, d.h. Versorgung der Brennstoffzelle über den Reformer und Nachverbrennung des Anodenabgases sowie Vorheizen der Kathodenluft und der Edukte des Reformers wurden folgendermaßen eingeleitet: Nachdem die Brennstoffzelle wie bereits erläutert mit Brenngas versorgt ist, wird Hochtemperaturventil V3 geöffnet. Da der Druckabfall über den Brenner-Wärmeübertrager-Strang höher ist als über den Abgaskühler, strömt jetzt nur sehr wenig Anodenoffgas in den Brenner. Erst wenn Hochtemperaturventil V4 langsam geschlossen wird strömt das Offgas in den Nachbrenner, dann wird sukzessive der Methanstrom des Porenbrenners auf Null reduziert. Im letzten Schritt wird die Kathodenluft zur Vorwärmung über den Lufterhitzer geleitet, wozu der Kugelhahn V5 geöffnet und V6 geschlossen wird. Alle Gasströme werden mit Massenflussreglern (mfc) geregelt.

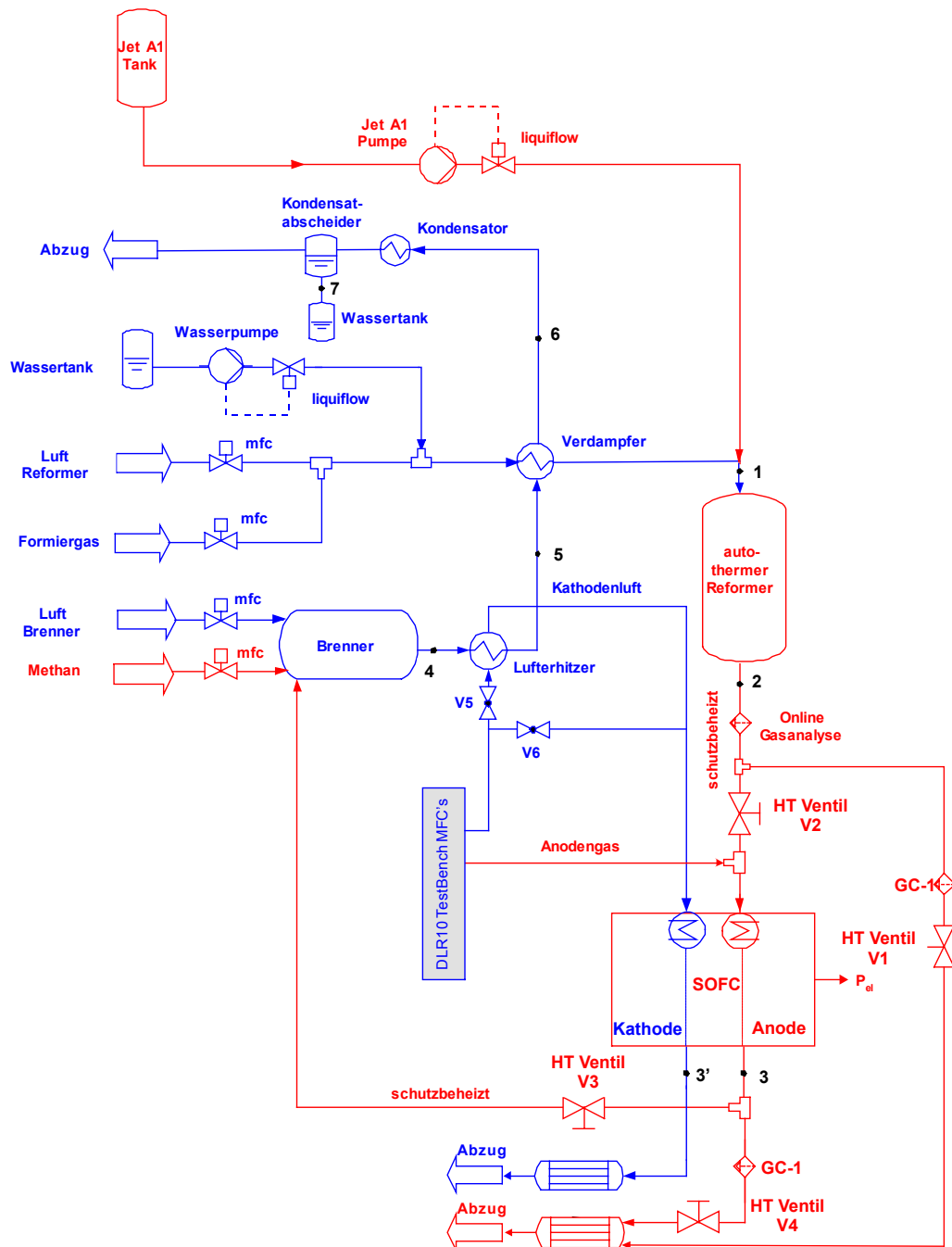


Abbildung 4-13: Verfahrenstechnisches Fließbild des Reformer-SOFC-Systems

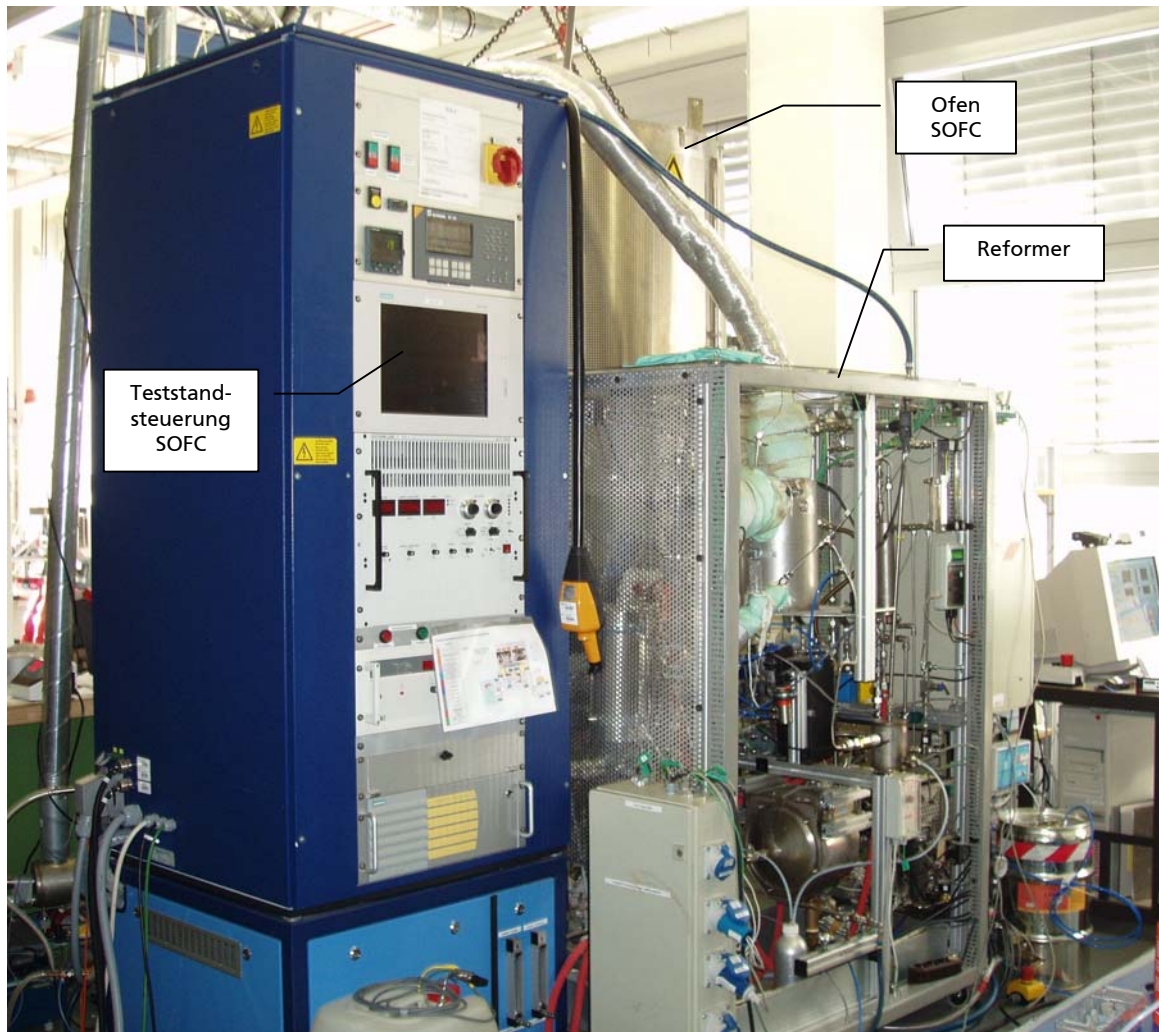


Abbildung 4-14: Foto des kombinierten Reformer SOFC Teststands

Das Umleiten des Offgases in den Nachbrenner macht sich anodenseitig durch einen Druckanstieg in der SOFC bemerkbar, da der nachfolgende Strang einen höheren Druckabfall aufweist. Aufgrund von geringen Undichtigkeiten zwischen Anode und Kathode macht sich der Druckanstieg durch einen Temperaturanstieg bemerkbar, wenn das Brenngas direkt in der Zelle verbrannt wird. Durch Nachregeln des Luftvolumenstroms wurde die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode minimiert.

Da die Messung des Volumenstroms des Synthesegases im Betrieb mit der SOFC mit der Blende (vgl. Kapitel 4.3.1) nicht möglich war, wurde er über eine Bilanzierung des Stickstoffvolumenstrom berechnet.

Für die Berechnung des Volumenstroms des Synthesegases aus dem Reformer gilt Gleichung (4.58), zur Berechnung des Volumenstroms Offgases aus der SOFC wird Gleichung (4.59) angewendet. Da mit der verwendeten Online-Gasanalyse Stickstoff nicht direkt bestimmt wird, muss der Molanteil N_2 über die detektierten Gase H_2 , CO , CO_2 , und CH_4 bilanziert werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass das im Reformat enthaltene Wasser vollständig in einem integrierten Kühler auskondensiert wird. Das Gasgemisch wird in diesem Kühler auf $5^\circ C$ abgekühlt, bei Annahme eines idealen Gases beträgt der Wassergehalt am Austritt des Kühlers 0,9 %. Der bei der Bilanzierung aus den detektierten Gasen entstehende große Messfehler wird in Anhang Kapitel 8.1.5 mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung bestimmt. Da die Messung der Gaszusammensetzung am Ausgang der SOFC mit einem Gaschromatographen erfolgt, ist eine direkte Detektierung des Stickstoffs für die Volumenstromberechnung möglich.

$$\dot{V}_R = \frac{0,79 \dot{V}_{\text{Luft}}}{(1 - x_{\text{H}_2} - x_{\text{CO}} - x_{\text{CO}_2} - x_{\text{CH}_4})} \quad (4.58)$$

$$\dot{V}_{\text{offgas}} = \frac{0,79 \dot{V}_{\text{Luft}}}{x_{\text{N}_2}} \quad (4.59)$$

Abbildung 4-14 zeigt ein Foto des kombinierten SOFC-Reformer-Teststandes: links im Bild ist die Steuerung des SOFC Teststands mit Gasversorgung bei Betrieb ohne Reformer, rechts der autotherme Kerosinreformer mit Offgasbrenner und Wärmeübertragern zu sehen. Im Hintergrund befindet sich der elektrisch beheizte Ofen, in dem der SOFC-Stack eingebaut ist. Die Zuführung der Gase erfolgt durch die gekühlte Grundplatte des Ofens, der mittels einer Hebevorrichtung geöffnet werden kann.

4.3 Beschreibung der Messtechnik

4.3.1 Volumenstrommessung

Bei der 5 kW-Anlage erfolgte die Volumenstrommessung mit einem Balgengaszähler von Hand. Bei der 1 kW-Anlage war die Volumenstrommessung automatisiert und erfolgte über den Druckabfall an einer Blende. Dafür musste das Reformat zunächst abgekühlt werden, die Abscheidung des Kondensats erfolgte über eine selbstgebaute Vorrichtung, bestehend aus einem Füllstandssensor [106], der ein Magnetventil ansteuert, welches öffnet, um die Flüssigkeit durch den leichten Überdruck im Reaktor auszutragen. An die Dichtmaterialien, die mit dem Kondensat in Kontakt kommen, müssen erhöhte Anforderungen gestellt werden, da die zumeist aromatischen Kohlenwasserstoffe zu einem vermehrten Aufquellen des Kunststoffs führen. Vor allem Viton und andere fluorhaltigen Polymere haben sich als geeignet erwiesen für Naphthalin und Kerosin [107]. Für den Einsatz in Schlauchpumpen sind diese steifen Polymere nicht verwendbar, als dafür geeignet hat sich nur das Material CHEM-SURE™ von Gore erwiesen [108].

Bei der Blende handelt sich um eine Viertelkreisdüse mit einem Durchmesser Verhältnis von 0,4. Viertelkreisdüsen werden bei Reynoldszahlen $Re < 500$ angewendet. Ihr Vorteil besteht darin, dass der Durchflusskoeffizient C nur abhängig vom Durchmesser Verhältnis ist.

Die VDI/VDE Richtlinie 2041: „Durchflussmessung mit Drosselgeräten - Blenden und Düsen für besondere Anwendungen“ [109] regelt die Anwendung der Viertelkreisdüse.

$$\dot{V}_R = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}} \quad (4.60)$$

$$C = 0,769 + 0,527\beta^4 + 0,423\beta^8 \quad (4.61)$$

$$\beta = \frac{d}{D} \quad (4.62)$$

$$\varepsilon = 1 - (0,484 + 1,54\beta^4) \frac{\Delta p}{\kappa p_1} \quad (4.63)$$

Bei \dot{V}_R handelt es sich um den zu messenden Gasvolumenstrom. Das Formelzeichen β bezeichnet das Durchmesser Verhältnis des Rohrs vor und in der Querschnittsverengung in der Blende ($\beta < 1$). Mit ε wird die Expansionszahl, eine Größe zur Berücksichtigung der Kompressibilität des Gases berücksichtigt. κ ist der Isentropenexponent, ρ die Dichte des Gasgemisches an der Druckmessstelle (p_1) vor der Blende und Δp der mit einem Differenzdruckaufnehmer gemessene Druckabfall über die Blende. Mit d wird der Blendendurchmesser bezeichnet.

Bei bekannter Gaszusammensetzung und Temperatur kann die Dichte und der Isentropenexponent ermittelt werden. Die Messgrößen, welche über die Datenerfassung gespeichert werden, sind: Druck und Temperatur vor der Düse, Gaszusammensetzung vor der Düse und der Druckabfall über das Drosselgerät.

Tabelle 4-1: Normdichten der Komponenten (0 °C und 1,013 bar, aus idealem Gasgesetz)

Komponente	ρ_N [kg/m ³]
N ₂	1,25
Luft	1,29
H ₂	0,0450
CO	1,25
CO ₂	1,96

Die Dichte des Gemisches errechnet sich folgendermaßen:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i} \quad [110] \quad (4.64)$$

Die Umrechnung von Molanteilen in Massenanteile erfolgt gemäß:

$$w_i = \frac{M_i n_i}{\sum_{j=1}^s M_j n_j} \quad [111] \quad (4.65)$$

Der Einfluss der Temperatur wird über das ideale Gasgesetz berücksichtigt. Das Wasser im Reformat wird als gesättigt angenommen und der Wassergehalt wird über die Dampfdruckkurve berechnet.

4.3.2 Beschreibung des Gaschromatographen

Zur Messung der Gaszusammensetzung mit Wasser und zur Bestimmung der höheren Kohlenwasserstoffe stand ein Gaschromatograph von Agilent mit der Bezeichnung 6890 zur Verfügung [112]. Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem ein Trägergas und der Analyt gleichzeitig in eine Trennstrecke eintreten. Die Trennstrecke besteht meistens aus einem Rohr, das aus historischen Gründen Säule genannt wird. Es gibt zwei verschiedene Arten von Säulen: gepackte Säulen und Kapillarsäulen. Die gepackten Säulen sind dicht mit einem Adsorbens gefüllt, bei Kapillarsäulen ist die Innenwand mit dem Adsorbens (stationäre Phase) beschichtet. Die Kapillarsäulen unterscheiden sich wiederum in PLOT-Säulen (porous layer open tube) und SCOT-Säulen (support coated open tubular columns). Für die Trennung von Gasen und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen werden hauptsächlich PLOT-Säulen verwendet, bei denen die Innenwand mit einem feinkörnigen, durchgängig porösen Adsorptionsmaterial beschichtet ist.

Ursache der chromatographischen Trennung ist die Retention. Die mobile Phase wandert stetig durch die Säule und der Analyt diffundiert zeitweise in die Oberfläche der stationären Phase hinein und wieder zurück oder wird von deren Oberfläche kurzzeitig adsorbiert. Deshalb wird die Trennstrecke vom Analyten langsamer durchlaufen als von der mobilen Phase. Unterschiedliche Analyten verweilen unterschiedlich lange in der Säule, so kommt es zum Trenneffekt.

Um die Probe möglichst schnell in die Kapillarsäule zu überführen wird sie über einen Probenteiler (Splitter) zugegeben. Über ein T-Stück mit unterschiedlichen Strömungswiderständen in den beiden Abzweigungen wird die Trägergasströmung und auch der Probendampf in zwei ungleiche Teile aufgeteilt und nur der kleinere Teil durch die

Kapillarsäule geleitet. Die Kapillarsäule kann nur ein sehr geringes Probenvolumen (0,1 µl) verarbeiten, auch dafür ist die Probeaufgabe mit einem Splitter erforderlich [113].

Beim verwendeten GC verläuft die Trennung der Gase mit Hilfe von vier pneumatisch gesteuerten Ventilen und sechs Säulen. Die Gaszusammensetzung wird über zwei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren bestimmt. Als Trägergas (mobile Phase) fungiert für den Detektor A Helium und für Detektor B, der hauptsächlich zur Analyse von Wasserstoff verwendet wird, Argon. Helium hat eine sehr ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie Wasserstoff (Wasserstoff: 0,168 W/mK, Helium: 0,142 W/mK, Argon: 0,016 W/mK). Daher muss für Detektor B Argon verwendet werden. Um die tatsächliche feuchte Zusammensetzung zu ermitteln, muss Kondensation in den Zuführungen vermieden werden. Daher sind alle Zuführungen und Ventile auf 180 °C elektrisch schutzbeheizt.

Abbildung 4-15 zeigt den Aufbau und die Verschaltung der Säulen, Ventile und Detektoren des Gaschromatographen.

Tabelle 4-2: Beschreibung der Säulen des Gaschromatographen Agilent 6890

Säule 1	PLOT, trennt C_6^+ , C_4H_{10} , C_5H_{12}
Säule 2	PLOT, trennt C_6^+ , C_4H_{10} , C_5H_{12}
Säule 3	HP PLOT Q, trennt C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , CO, H_2O , H_2S
Säule 4	Porapak Q80/100, trennt H_2 , N_2 , O_2 , CO, CH_4
Säule 5	Molekularsieb, trennt O_2 , N_2
Säule 6	Porapak Q80/100, trennt H_2 , N_2 , O_2 , CO, CH_4

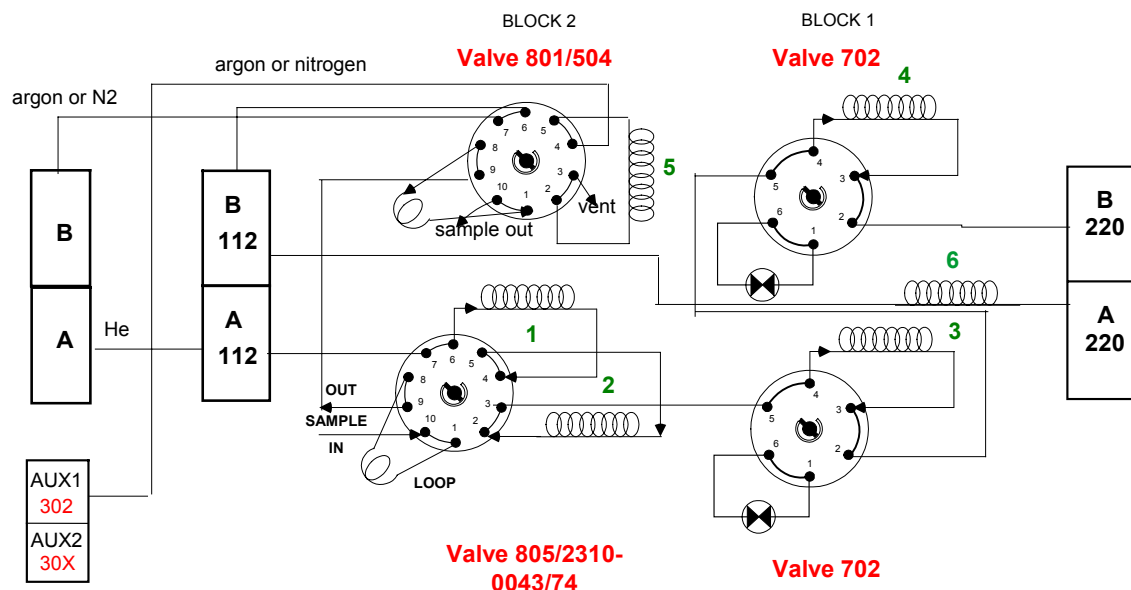


Abbildung 4-15: Verschaltung der Säulen, Ventile und Detektoren des verwendeten Gaschromatographen Agilent 6890 [112]

Im Gaschromatographen werden sechs Säulen mehrmals durchlaufen, dies führt zu einer sehr langen Messzeit von 9,5 min. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit sollen alle Messungen mindestens viermal wiederholt werden. Das ergibt eine Messzeit pro Messpunkt von mindestens 45 min.

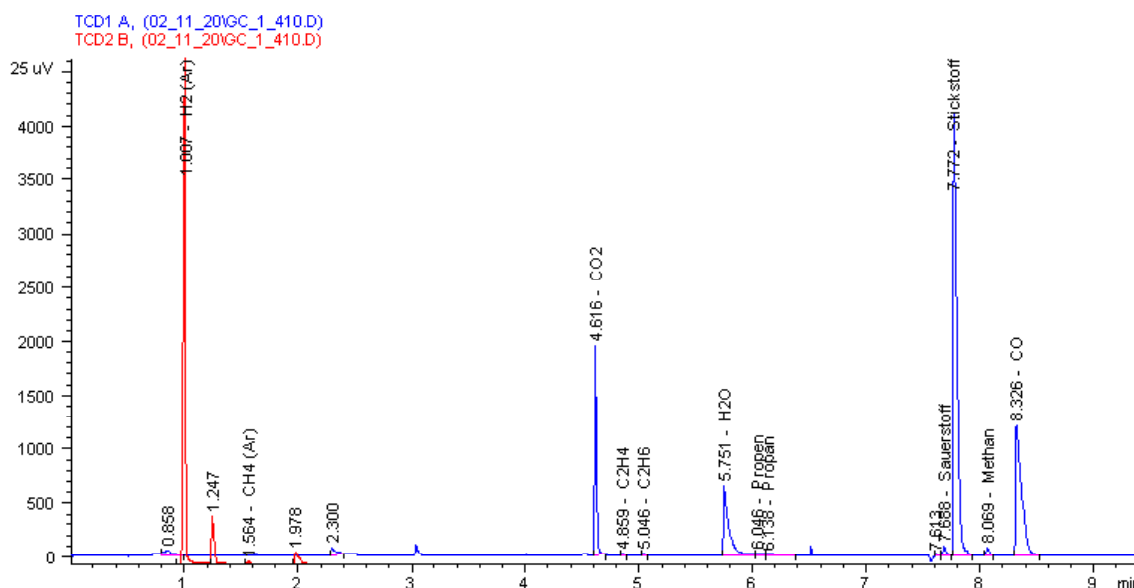


Abbildung 4-16: Chromatogramm einer Gaszusammensetzung, die bei einem S/C von 1,5 einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ und einer Raumgeschwindigkeit von $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$ an der 5 kW-Anlage gemessen wurde.

Abbildung 4-16 zeigt exemplarisch ein Chromatogramm. Der erste Peak an Detektor B (rot) gehört zu Wasserstoff. Bei Detektor A erscheint zuerst der Peak der höheren Kohlenwasserstoffe (C_6^+ und größer), gefolgt von CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , C_3H_6 , C_3H_8 , O_2 , N_2 und CO .

4.3.3 Online-Gasanalyse

4.3.3.1 Funktionsweise des Caldos 17

Die Zusammensetzung des Produktgases wurde auch online mit einem Analysensystem der Firma ABB ermittelt. Das modular aufgebaute Gerät enthält drei Komponenten zur Gasanalyse: das Infrarot-Analysatormodul Uras 14 für die Bestimmung von CO , CO_2 und Methan, das Wärmeleit-Analysatormodul Caldos 17 für die H_2 -Bestimmung sowie einen elektrochemischen Sauerstoffsensor. Mit dem Analysensystem werden die in Tabelle 4-3 angegebenen Stoffe bestimmt.

Tabelle 4-3: Messkanäle des Analysensystems

Gasart	Messbereich	rel. Abweichung	absoluter Fehler
CO	0 – 30 Vol.-%	0,5 %	0,15 Vol.-%
CO_2	0 – 30 Vol.-%	0,5 %	0,15 Vol.-%
O_2	0 – 25 Vol.-%	0,5%	0,125 Vol.-%
CH_4	0 – 5 Vol.-%	0,5 %	0,15 Vol.-%
H_2	0 – 50 Vol.-%	2%	1 Vol.-%
H_2 in N_2	0 – 0,3 Vol.-%	2%	0,006 Vol.-%

Das Messgas diffundiert in die Messkammer. Dort befindet sich ein Wärmeleitfähigkeits-sensor, der aus drei übereinander geschichteten Siliziumchips aufgebaut ist. Der mittlere Chip enthält eine Membran, auf der zwei Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind. Die Widerstände werden durch elektrischen Strom aufgeheizt. Ein Widerstand ist dem Messgas ausgesetzt. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Messgases wird thermische Energie von der Membran

abgeführt. Der Strom zur Aufrechterhaltung der Temperaturdifferenz zwischen den Widerständen ist ein Maß für die Konzentration der Messkomponente im Messgas. Die Messeinheit befindet sich in einem Thermostatenraum, wodurch die Messgröße weitgehend unabhängig von Schwankungen der Umgebungstemperatur ist. Der mikromechanische Silizium-Sensor ermöglicht kleinste Messbereiche und schnelle Messungen.

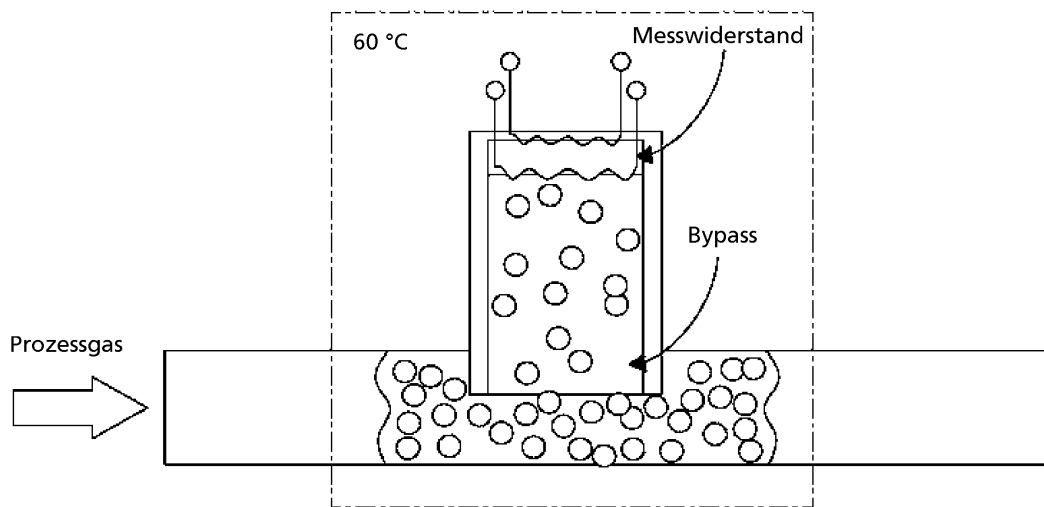


Abbildung 4-17: Messprinzip Caldos 17 [114]

4.3.3.2 Funktionsweise des Uras 14

Das Infrarot-Analysatormodul Uras 14 arbeitet nach dem NDIR-Verfahren (Nicht-Dispersive Infrarot-Absorption). Dieses Verfahren beruht auf der Resonanzabsorption bei charakteristischen Schwingungsrotationsbanden nichtelementarer Gase im mittleren Infrarot zwischen 2 μm und 12 μm . Die Gasmoleküle treten aufgrund ihres Dipolmomentes mit der Infrarotstrahlung in Wechselwirkung. Zur Selektivierung wird der Empfänger mit der jeweiligen Messkomponente gefüllt und damit auf diese sensibilisiert.

Das Photometer besteht aus einem thermischen Strahler, dessen Strahlung durch ein Chopperrad in eine Messküvette fällt. Die Messküvette ist als Rohr ausgebildet, das durch einen Steg in eine Mess- und Vergleichsseite geteilt ist. Der im Empfänger entstehende Messeffekt ist ein mit der Chopperfrequenz einhergehender Druckeffekt, der von einem Membrankondensator aufgenommen und in einem angeschlossenen Vorverstärker in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Der Empfänger ist als Zweischichtempfänger aufgebaut. Er hat auf der Rückseite ein optisch transparentes Fenster; so kann die verbleibende Strahlung in einen zweiten Empfänger gelangen, der auf eine zweite Messkomponente sensibilisiert ist. Durch den Einbau eines zweiten Strahlenganges mit Strahler, Messküvette und Empfängern können mit dem Photometer vier Messkomponenten gleichzeitig erfasst werden.

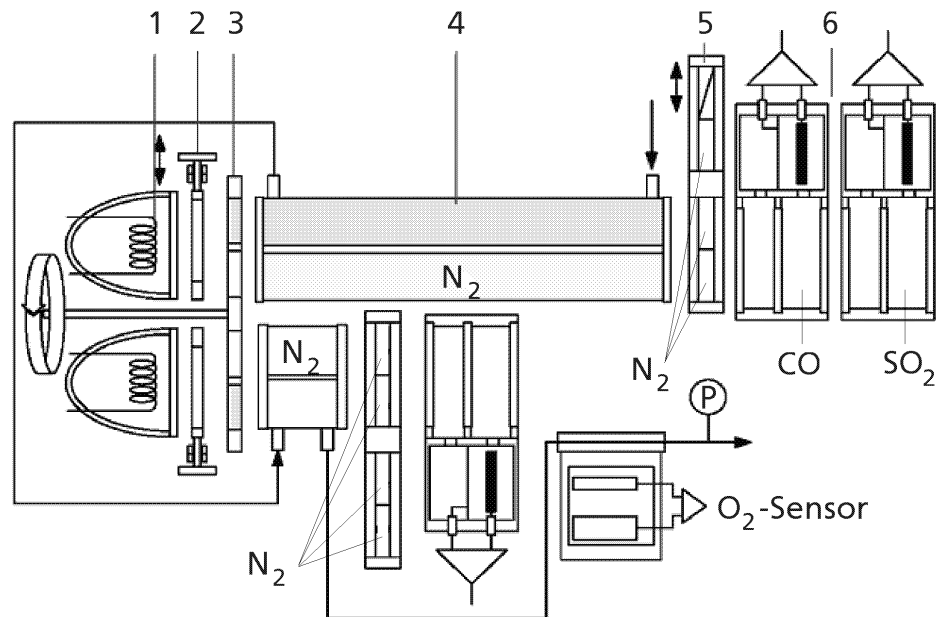
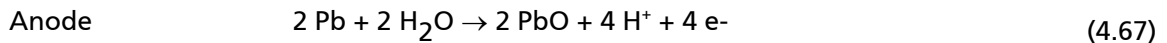
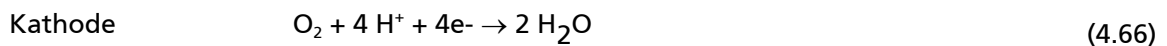


Abbildung 4-18: Messprinzip des URAS 14 [114]

[1 – Strahler, 2 – Blende, 3 – Chopperrad, 4 – Messküvette, 5 – Justiereinheit / Kalibrierküvette, 6 – Empfänger]

Der Sauerstoffsensor ist dem Uras 14 zugeordnet und wird von dessen Sensorelektronik gesteuert und überwacht. Der im Messgas enthaltene Sauerstoff wird an der Grenzschicht Kathode/Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt. Die ablaufenden chemischen Reaktionen führen zur Oxidation des Anodenmaterials (Blei). Der Sauerstofftransport in Form von OH^- -Ionen durch den Elektrolyten erzeugt einen Stromfluss zwischen den Elektroden, der direkt proportional zur Sauerstoffkonzentration ist und über einen definierten Widerstand gemessen werden kann. Es finden folgende Reaktionen statt:



Die Temperaturabhängigkeit des Sensors wird durch Temperaturmessung elektrisch kompensiert.

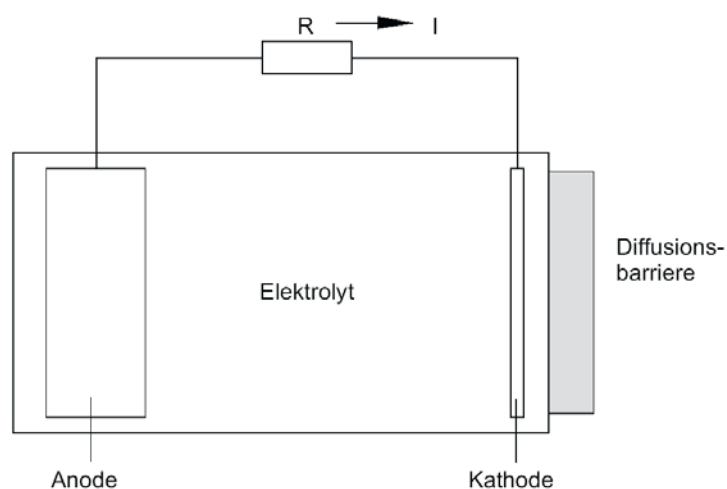


Abbildung 4-19: Prinzip des elektrochemischen Sauerstoffsensors [114]

Durch eine im Gerät enthaltene Pumpe wird das Messgas in die Analysatormodule gefördert. In dieser Einheit ist außerdem ein Kondensator zur Messgastrocknung mit Auffangbehälter für das Kondensat integriert.

4.3.3.3 Drucksensoren

Zur Messung und Überwachung des Druckes in den Zuleitungen der Edukte (Jet A-1 vor der Düse, Luft-Wasser-Gemisch vor dem Verdampfer) und an der Blende wurden kontinuierlich arbeitende Druckmessumformer der Firma Wika [115] verwendet.

Die Messung des Druckabfalls am Reaktor wurde mit Hilfe eines Drucksensors mit Keramikelement der Firma Sika [116] durchgeführt. Der Messbereich lag bei 0 – 100 mbar.

Während der Unterdruckversuche wurde das Vakuum mit Hilfe eines Unterdrucksensors der Firma Aktiv Sensor detektiert und geregelt [117].

4.3.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts

Die elektrische Leitfähigkeit des Kondensats wurde mit einem kontinuierlich arbeitenden Sensor MV 3020 und der pH-Wert mit einem kontinuierlich arbeitenden Sensor MV 3010 der Firma Meinsberg [118] aufgenommen. Die Leitfähigkeit wird prinzipiell über eine elektrochemische Widerstandsmessung bestimmt. Die verwendete Messzelle besteht aus zwei gleichartigen Elektroden, an die eine Wechselspannung angelegt wird. Die, in der Messlösung enthaltenen Ionen bewirken einen elektrischen Strom. Aus diesem Strom kann man, unter der Zellkonstanten, die elektrische Leitfähigkeit berechnen kann.

Der Sensor bestehend aus einer Einstabmesskette beinhaltet eine Mess- und eine Vergleichselektrode. An der Messelektrode bilden Wasserstoffionen ein vom pH-Wert der Messlösung abhängiges Potenzial. Das Potenzial der Bezugelektrode bleibt vom pH-Wert unabhängig und ist konstant. Die Differenz der beiden Potenziale bildet das Messsignal.

- keine Gravitation sowie
- ideales Gasgemisch.

Das Gitter wird mit Hilfe des Pre-Prozessors Gambit generiert. Abbildung 5-1 zeigt das Gitter von Mischkammer, Ringspalt, Katalysator und dem Einlass von Wasser und Luft.

Die Vorgabewerte der Simulation basieren auf der Messung bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,5$ und $\lambda = 0,28$ bei einer Raumgeschwindigkeit $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$. Tabelle 5-1 zeigt die Werte. Einlass bedeutet in diesem Zusammenhang: Einlass des verdampften Wasser-Luft-Gemisches und Auslass die Ebene vor dem Katalysator.

Tabelle 5-1: Eingabewerte der Simulation bei $S/C = 1,5$ und $\lambda = 0,28$ und $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$

	Massenstrom Wasser [kg/h]	Volumenstrom Luft [NI/min]	Re_{Einlass}	Re_{Auslass}	Turbulence Intensity Einlass [%]	Turbulence Intensity Auslass [%]
Eingabe	2,22 kg/h	60,4	6211	2484	5,37	6,02

Entscheidend für die Randbedingungen an Einlass und Auslass ist die Re-Zahl der Strömung. Bei einer Temperatur von 400°C berechnet man eine Re-Zahl von $Re = 2484$ in der Mischkammer vor dem Katalysator. Für eine Strömung im Übergangsbereich empfiehlt Paschedag [119] die Verwendung eines RNG-k- ε -Modells. Das RNG-k- ε -Modell (RNG = Renormalisation Group) basiert auf dem Standard k- ε Modell, jedoch werden andere Konstanten verwendet [120], und es kommen Konstanten hinzu. Dieses Modell eignet sich besonders für Strömungen mit großen Spannungsgradienten, was in der Ringspaltströmung der Fall ist.

Abbildung 5-2 zeigt die Ergebnisse der stationären Berechnung an Hand des Geschwindigkeitsprofils und des Verlaufs des statischen Druckes geschnitten in der x-z Ebene (vgl. Abbildung 5-1).

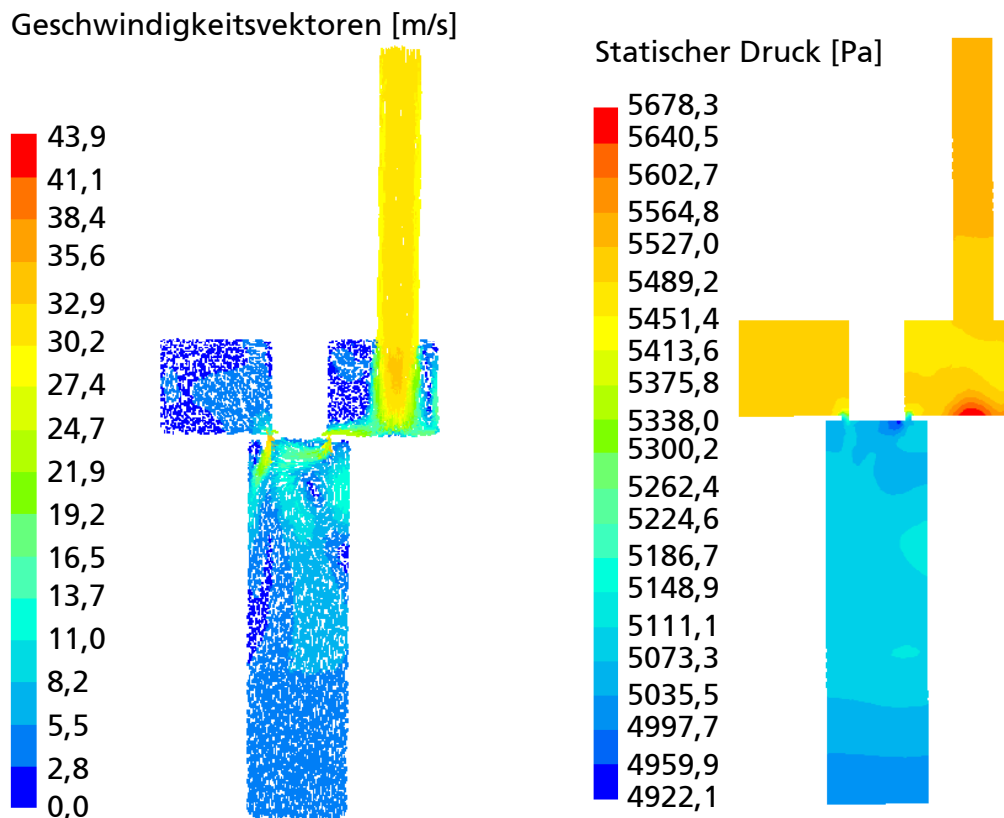


Abbildung 5-2: Geschwindigkeitsprofil und statischer Druck in der Schnittebene durch den Edukteinlass

Durch die exzentrische Zugabe der Edukte bildet sich ein Wirbel in der Strömung nach dem Ringspalt. Dies ist für die Verteilung der Edukte erwünscht. Auf der Länge der Mischkammer bildet sich die Strömung aus. Im Katalysator, der als poröse Zone mit hohem Strömungswiderstand in azimuthaler und radialer Richtung bzw. laminarer Strömung in Richtung der z-Achse abgebildet ist, sind die Isobaren senkrecht zur Strömungsrichtung (vgl. Abbildung 5-2 rechts). Die chemischen Reaktionen im Katalysator wurden aufgrund fehlender Kinetikdaten nicht berücksichtigt.

Im nächsten Schritt wird die Verdampfung und Verteilung des eingedüsten Kerosins untersucht. Zur Simulation der Eindüsung flüssiger Sprays steht in Fluent das sogenannte „Discrete Phase Model“ (DPM) zur Verfügung. Bei der Berechnung werden die Trajektorien dieser diskreten Phase und der Wärmeübergang der Tröpfchen mit der kontinuierlichen Phase (hier das Luft-Wasser-Gemisch) berücksichtigt.

In der Praxis erfolgte die Eindüsung mit einer Hago Präzisions-Düse mit einem Sprühwinkel von 80 °. Die Verdüsung erfolgt in einem Vollkegel, die Düsenbohrung betrug 0,3 mm. Die mittlere Tropfengröße (mittlerer Sauterdurchmesser) betrug $d_s = 0,054$ mm. Der Sauterdurchmesser ist statistisch gesehen der Tropfendurchmesser mit gleichem Volumen-Oberflächenverhältnis wie der gesamte Sprüh [121] und wird daher für Berechnungen des Wärme- und Stoffübergangs verwendet. Der Kerosinmassenstrom beträgt $\dot{m}_{\text{jet}} = 1,14$ kg/h.

Das Discrete Phase Modell erfordert die Verwendung eines instationären Solvers. Die Vorgaben für das DPM-Modell sind in Tabelle 5-2 dargestellt.

Tabelle 5-2: Vorgaben in Fluent für das DPM Modell (Kerosineindüsung)

Vorgaben	Werte
x-Position [m]	0
y-Position [m]	0
z-Position [m]	0,035
Temperatur [K]	300
Strömungsgeschwindigkeit [m/s]	5,6
Radius der Düsenbohrung [m]	0,00015
Massenstrom Kerosin [kg/s]	0,000317

Die Koordinaten beziehen sich auf den Punkt des Koordinatensystems der Simulation, an dem das Kerosin eingedüst wird, die Temperatur bezieht sich auf das Kerosin am Eindüsungspunkt und die Geschwindigkeit beschreibt die Strömungsgeschwindigkeit des Kerosins in der Düsenbohrung.

Abbildung 5-3 zeigt das Ergebnis der instationären Simulation in Form der Verweilzeit der Tröpfchen und des Tropfendurchmessers in Abhängigkeit der Koordinaten x, y und z. Die eingezeichnete Fläche im Reaktorrohr kennzeichnet die Katalysatoreinlassebene. Wie man im rechten Bild erkennt, sind die Tröpfchen bis zum Erreichen der Katalysatoreintrittsebene vollständig verdampft. Die maximale Verweilzeit der Tröpfchen beträgt 0,008 s. Das bedeutet nicht, dass alle Tröpfchen das Kontrollvolumen nach dieser Zeit verlassen haben, sie sind lediglich vollständig verdampft. Nach Gleichung (2.3) geht der Druck quadratisch in die Berechnung der Zündverzugszeit ein, versucht man die Abschätzung der Zündverzugszeit erhält man Werte von ca. $\tau_{\text{chem}} = 1$ s. Die Verweilzeit des Jet A-1 im Mischraum liegt, wie die Berechnung mit Fluent zeigt, deutlich darunter. Das Gemisch zündet bei dieser Temperatur nicht.

An der Darstellung der Verweilzeit (Abbildung 5-3 rechts) erkennt man, dass Tropfen durch die Ausbildung des Wirbels erfasst werden und daher eine längere Verweilzeit haben.

Die CFD-Analyse der Strömung zeigt, dass die Tröpfchen vor der Wabe ausreichend verdampft werden, eine gleichförmige Durchmischung der Edukte jedoch nicht gegeben ist. Beim Aufbau des 1 kW-Prototyps wurde daher zur Eindüsung eine Zweistoffdüse der Firma Schlick (Modellreihe 970) verwendet. Es handelt sich um eine Präzisionszweistoffdüse mit äußerer Vermischung. Das zu zerstäubende Medium ist Kerosin, das Zerstäubungsmedium ist das überhitzte Luft-Wasser-Gemisch aus dem Verdampfer. Der Sprühwinkel des Vollkegels kann über eine Einstellschraube zwischen 10° und 40° verstellt werden. Die Tropfengröße wird mit unter $10\text{ }\mu\text{m}$ angegeben.

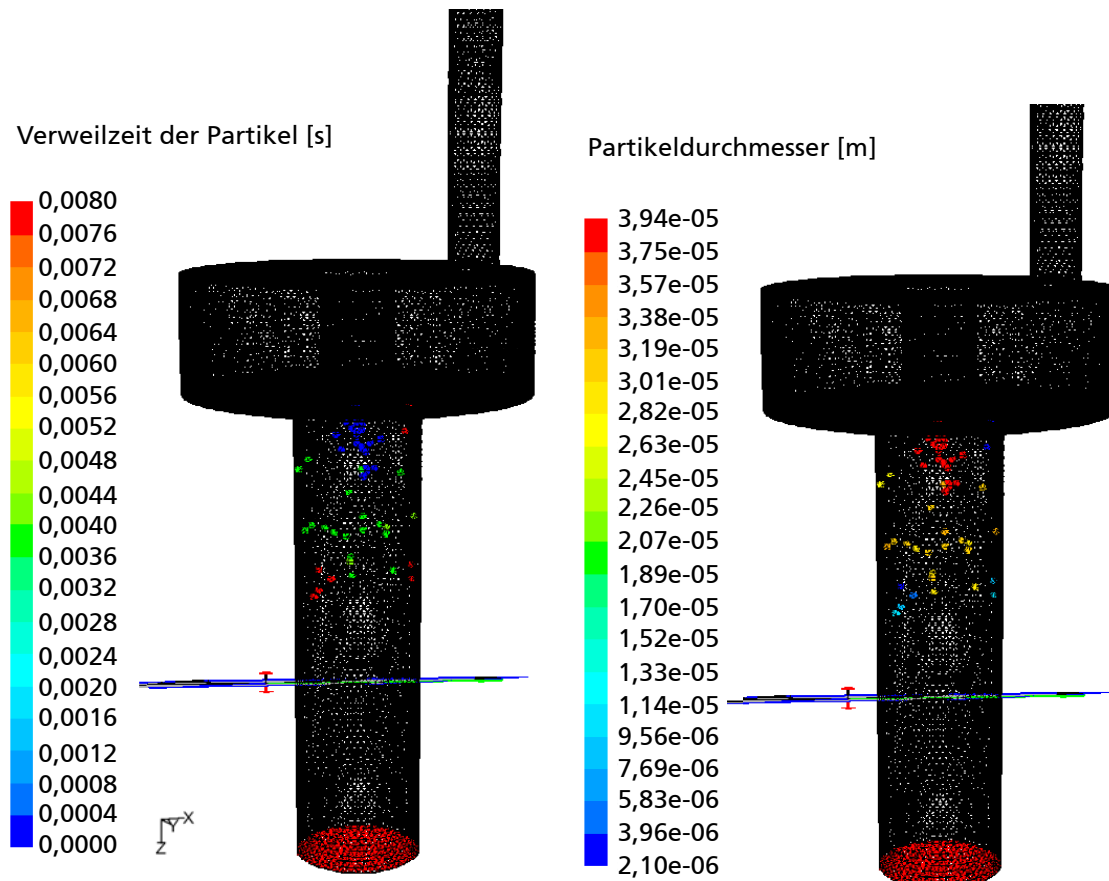


Abbildung 5-3: Verweilzeit und Durchmesser der Tropfen, berechnet mit dem DPM Modell

Wie die Temperaturprofile der Langzeitversuche (Abbildung 6-18) zeigen, erzielt man mit dieser Düse eine gleichmäßigere Vermischung und somit höhere Langzeitbeständigkeit des Katalysators.

Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5 zeigen das Ergebnis der Simulation in Form des ortsabhängigen S/C-Verhältnisses und Luftverhältnisses in der Katalysatoreintrittsebene. Zur Verifizierung der berechneten Ergebnisse dient ein im Flansch vor dem Katalysator mit einem verschiebbaren Thermoelement gemessenes Temperaturprofil und eine Infrarotaufnahme des Reaktors ohne Wärmedämmung. Abbildung 5-6 zeigt die Infrarotaufnahme und daneben zum besseren Verständnis ein Foto des eingebauten Reaktors. Wie man deutlich sieht, zeichnet sich in y-Richtung ein „sattelförmiges“ Temperaturprofil an der Reaktorwandung ab, das auch durch die Simulation so bestätigt wurde. Bei der Darstellung des ortsabhängigen S/C-Profiles zeichnet sich der gleiche Verlauf ab, bedingt durch die Trajektorien der eingedüsten Tröpfchen. Es zeigt sich, dass das S/C-Verhältnis an der Katalysatoreintrittsebene extreme Werte zwischen $S/C = 1$ und 3 annimmt. Bei $S/C < 1$ ist mit Rußbildung zu rechnen. Das Luftverhältnis nimmt Extremwerte zwischen $\lambda = 0,2$ und $0,6$ an. Das bedingt große Temperaturgradienten und lokal zu hohe Temperaturen vor dem Katalysator. Beide Effekte schädigen den Katalysator.

Das gemessene Temperaturprofil in x-Richtung zeigt eine gute Symmetrie, die sich auch durch das gleichmäßige Luftverhältnis und S/C-Verhältnis am Katalysatoreinlass in y-Richtung bestätigt.

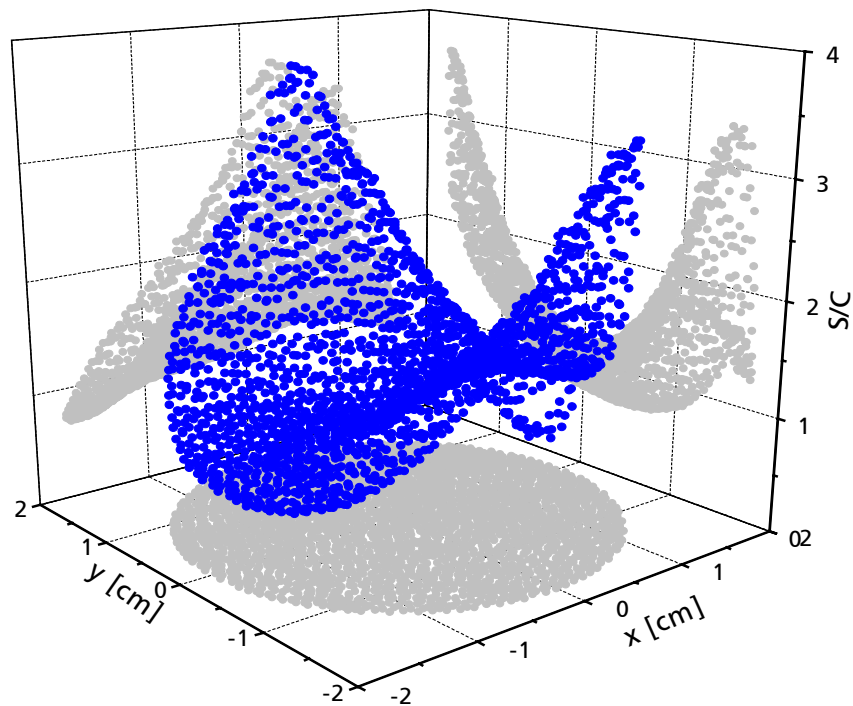


Abbildung 5-4: S/C-Verhältnis über dem Querschnitt vor der Wabe bei $S/C=1,5$ und $\lambda=0,28$

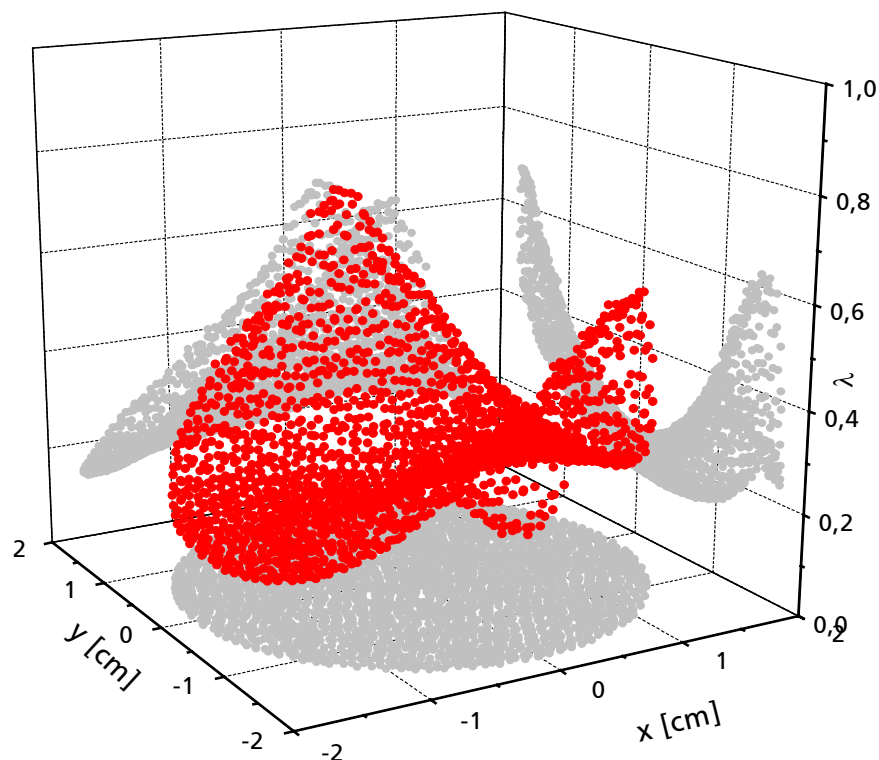


Abbildung 5-5: Luftverhältnis über dem Querschnitt vor der Wabe bei $S/C=1,5$ und $\lambda=0,28$

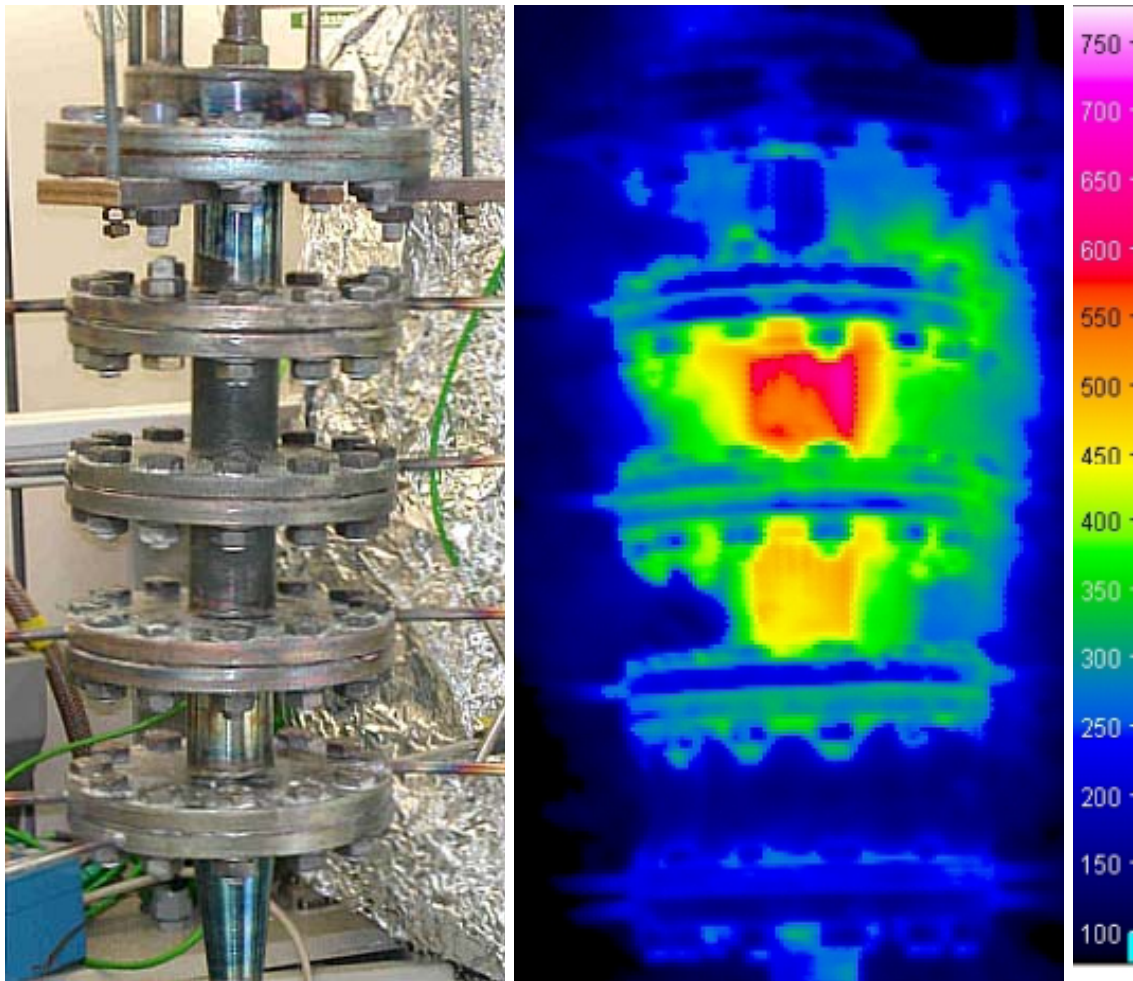


Abbildung 5-6: Foto des 5 kW-Reaktors und Infrarotaufnahme (Temperaturskala in ° C)

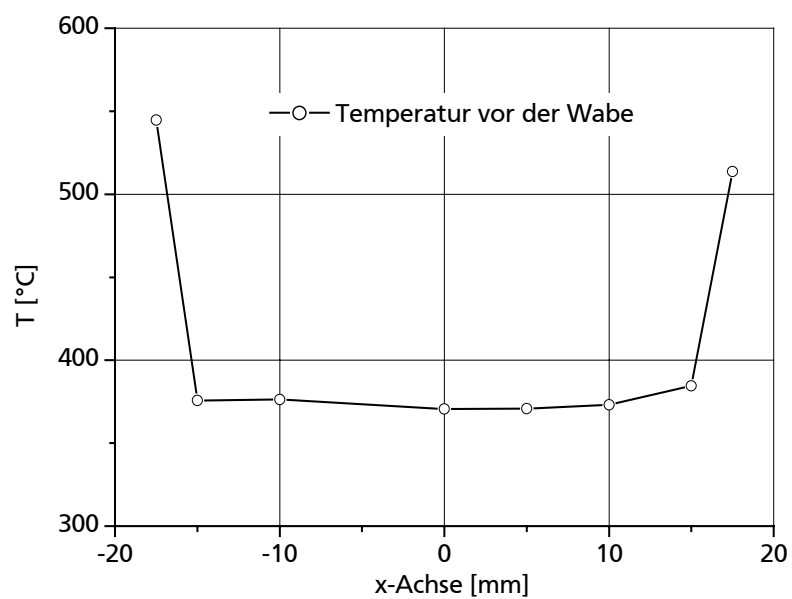


Abbildung 5-7: Gemessenes Temperaturprofil vor der Wabe auf Höhe des ersten Flansches

6 Experimentelle Ergebnisse

6.1 Autotherme Reformierung von Jet A-1

Mit der 5 kW-Anlage wurde ein Katalysatorscreening mit metallischen Trägern durchgeführt. Hierbei wurde die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung des Reformats von Raumgeschwindigkeit, steam-to-carbon ratio S/C und Luftverhältnis λ untersucht. Der Reaktorwirkungsgrad wurde berechnet und der Arbeitspunkt mit maximalem Wirkungsgrad (bei konstantem S/C -Verhältnis) für diese Reaktorgeometrie bestimmt. Die Besonderheit dieser Anlage besteht in der Möglichkeit, hinter jeder der drei Katalysatorträger Gasproben zur Analyse im GC zu nehmen. So ist die Untersuchung der Gaszusammensetzung bei einer Raumgeschwindigkeit bis zu 300000 h^{-1} möglich.

Mit Hilfe des vollautomatisierten 1 kW-Reformers wurden Langzeitversuche unter Variation der Mischkammertemperatur und der Zelldichte (cpsi) der Katalysatorträger durchgeführt. Dafür wurden keramische Träger mit Katalysatorbeschichtungen verschiedener Hersteller verwendet. Während des Dauerversuchs wurden die Temperaturen im Reaktor und an entscheidenden Stellen in der Anlage gemessen. Zur Überwachung des Prozesses wurden der Druck in der Eduktzuführung sowie am Reaktorausgang überwacht. Die Erfassung des Druckabfalls über der Wabe gibt Aufschluss über Rußbildung in den Katalysatorkanälen. Auch hier wurde mit Hilfe der Variation von S/C und λ ein optimaler Betriebspunkt gefunden. Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen bei konstantem S/C und λ wurde untersucht.

Der Druck im Reformer hat ebenso wie die Temperatur Einfluss auf die chemische Reaktion und damit auf Gaszusammensetzung und Volumenstrom des Produktgases. Im Überdruckbereich wurden schon zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht [122], [123], [85] und [124]. Jedoch gibt es in der Literatur keine Beiträge zum Verhalten der autothermen Reformierung im Vakuumbereich. Für Störfallszenarien im Flugzeug ist das aber von entscheidender Bedeutung. Daher wird in dieser Arbeit die S/C - und λ -Variation auch bei schnellem Wechsel des Reaktordrucks untersucht.

Während des Langzeitversuchs wurden Proben des auskondensierten Wassers genommen und der pH-Wert sowie die elektrische Leitfähigkeit online gemessen. Ausgewählte Kondensatproben wurden in einem externen Labor (GfU) auf ihren Gehalt an Kohlenwasserstoffen hin untersucht.

6.1.1 Aufheiz- und Startvorgang des 1 kW Reformers

Zum Starten des autothermen Reformers wird verdampftes Wasser-Luft-Gemisch durch den Reaktor geleitet. Bei der 5 kW-Anlage heizt das heiße Gasgemisch den Katalysator konvektiv bis zur Zündtemperatur auf. Bei der 1 kW-Anlage wird der Katalysator hauptsächlich über Wärmeleitung von außen erhitzt. Das vorbeiströmende, heiße Brennerabgas erwärmt den Reaktor. Aufgrund der Konstruktion mit dem umhüllenden Verdampfer, ist die Temperatur (Katalysatorausstritt auf Höhe des Brenngaseintritts) am Austritt des Katalysators am höchsten.

Abbildung 6-1 zeigt das Temperaturprofil während eines Aufheizvorgangs. Wenn die Zündtemperatur im Katalysator erreicht ist, wird Kerosin zugegeben. Der Massenstrom Jet A-1 entspricht hierbei einer thermischen Leistung von 3000 W (bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1). Nach einer Zeit von ca. 28 min wird der volle Volumenstrom Wasser und Luft zugegeben, dadurch kühlt sich die Wabe ab. Bei 40 min wird Kerosin zugegeben, der eigentliche Startvorgang verläuft in wenigen Sekunden. Zum Starten wird ein hohes S/C -

Verhältnis von $S/C = 2$ eingestellt, um das Risiko von Rußbildung zu minimieren. Beim Anfahrvorgang wird das Luftverhältnis λ von Hand nachgeregelt, um Temperaturspitzen und somit Katalysatorschäden zu vermeiden.

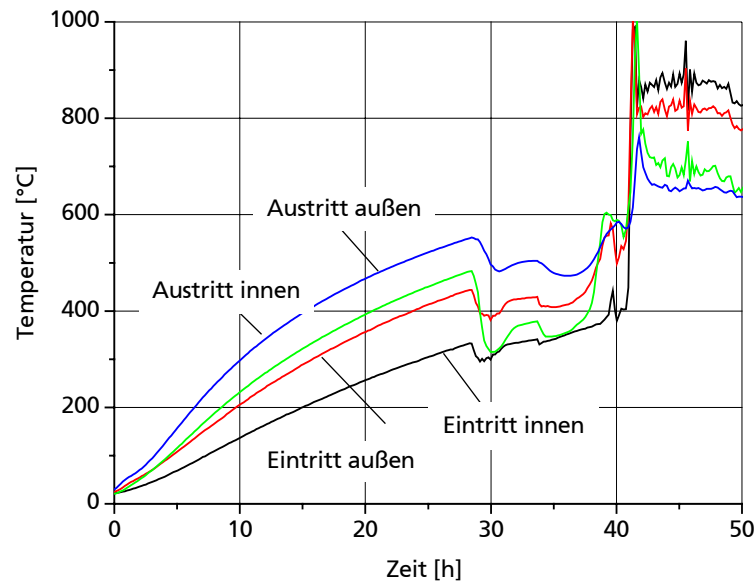


Abbildung 6-1: Gemessener Aufheiz- und Startvorgang des autothermen Reformers

In der Praxis ist die Schnellstartfähigkeit eines Reformers von großer Bedeutung. Daher sind im folgenden verschiedene Startkonzepte und ihre Potentiale bzgl. der Schnellstartfähigkeit dargestellt.

Springmann [125] untersucht die Kaltstartfähigkeit eines autothermen Benzinreformers mit Shiftstufe und selektiver Oxidation zur Abgasreinigung. Mit einem elektrisch beheizten Katalysator (E-Kat) wird zur Aufheizung auf Zündtemperatur eine Zeit von 5 s benötigt. Da beim Anfahrvorgang kein Wasserdampf zur Verfügung steht, wird der Reformer über partielle oder totale Oxidation bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,28$ bzw. 3 durchgeführt. In beiden Fällen ist der Aufheizvorgang nach 60 s abgeschlossen. Im Zuge der Verkürzung der Aufheizzeit für zukünftige Anwendungen sieht Springmann 30 s als machbar.

Ahmed [126] wählt die gleiche Startsequenz (ATR mit Shiftstufe und Selox, Kraftstoff Benzin): elektrische Beheizung des Katalysators, Zündung unter CPOX-Bedingungen und Eindüsen von Wasser ab einer Temperatur von 600 °C. Dabei wird in einer Zeit von unter 60 s ein Wasserstoffgehalt von >30 % und ein CO-Gehalt von <50 ppm erreicht.

Goebel et al. [127] untersuchen ebenfalls ein System zur Synthesegaserzeugung bestehend aus ATR, Shiftstufe und Selox auf dessen Potential zur Schnellstartfähigkeit. Sie verfolgen ein Konzept, bei dem Wasser direkt in einen Brenner eingedüst wird. Dieser Wasserdampf wird zum Aufheizen des Reformers verwendet. Sie erreichen Startzeiten von 20 s (bei 30 % Leistung) und 140 s für die volle Leistung.

6.1.2 Metallwaben als Katalysatorträger

Bei der Konstruktion des Reaktors nach Abbildung 4-1 besteht die Möglichkeit nach jeder der drei Waben Proben des Reformats zu nehmen und mit Hilfe des Gaschromatographen zu analysieren. Tabelle 6-1 zeigt die Abmessungen und spezifischen Daten der verwendeten Katalysatorwaben. Die Versuche wurden mit entschwefeltem Kerosin der Firma MIRO durchgeführt. Die Gaszusammensetzung über der relativen Reaktorlänge ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Vergleichend dazu ist die Gaszusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,26$ und $\lambda = 0,28$ aufgetragen (berechnet mit ChemCAD auf der Basis von EG1 mit einem adiabaten Gibbs-Reaktor). Die Eintrittstemperatur des Luft-Wasser-Gemisches wurde auf konstant 300 °C geregelt. Springmann [50] hat in Vorversuchen (autotherme Reformierung von Isooktan ohne Katalysatorwabe) festgestellt,

dass schon bei einer Temperatur von 600 °C die partielle Oxidation an der Reaktorwand stattfindet, erwünscht ist aber eine Umsetzung des Kohlenwasserstoffs am Katalysator.

Tabelle 6-1: Abmessungen und spezifische Daten des Metallträgers von Oberland-Mangold

physikalische Größe	Wert
Volumen einer Wabe	4,344 E-05 m ³
freier Querschnitt der unbeschichteten Trägers	93 %
Zelldichte	730 cpsi
Metallträgerwandstärke	50 µm
Schichtdicke des washcoats	20 µm
spezifische Oberfläche	2,79 m ² /l

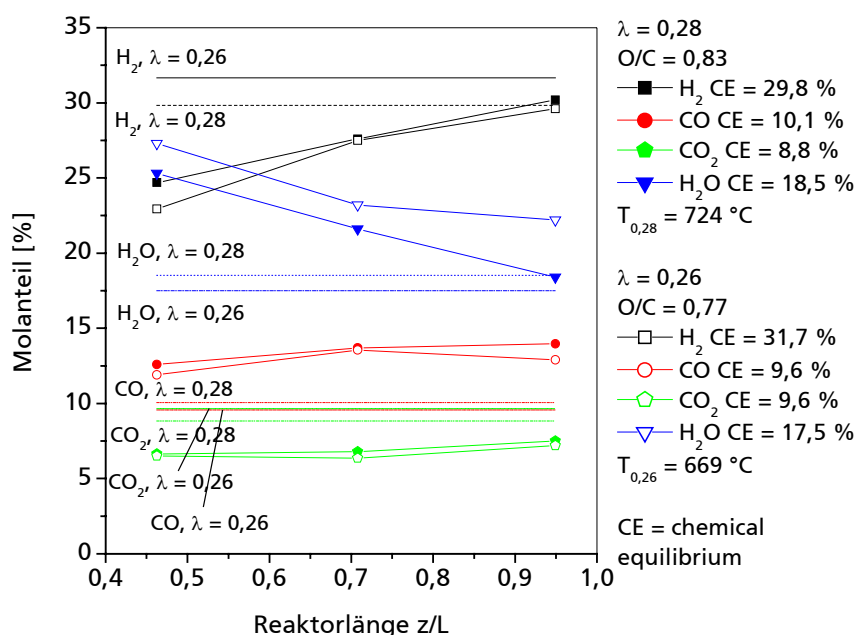


Abbildung 6-2: Gemessenes Konzentrationsprofil entlang der Reaktorlänge bei S/C = 1,5 und GHSV = 50000 h⁻¹ (nach der dritten Wabe), p = 1,1 bar

Es zeigt sich, dass die Gleichgewichtszusammensetzung von H₂ und H₂O erst am Reaktoraustritt erreicht wird. Bei der Messung mit dem geringeren Luftverhältnis wird die Gleichgewichtszusammensetzung nicht erreicht, da die Reaktortemperatur (vgl. hierzu Abbildung 6-5) zu gering ist, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe umzusetzen.

Die Abweichung des Molanteils von CO und CO₂ zwischen der realen Messung und den Ergebnissen der Simulation begründet sich durch die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts der Wassergas-Shift-Reaktion (2.7). Das ist in Abbildung 3-6 dargestellt. Außerdem hängt in der Praxis der CO- und CO₂-Gehalt des Synthesegases stark von der Betriebsdauer des Katalysators ab. Dies wird in der Darstellung der Langzeitversuche (Kapitel 6.1.4) näher erläutert.

Abbildung 6-3 zeigt den Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe im Produktgas in Abhängigkeit vom Luftverhältnis λ. Bei steigenden λ-Werten findet eine Temperaturerhöhung im Reaktor statt. Steigende Temperaturen im Katalysator wirken sich bei einem S/C-Verhältnis von 1,5 nicht auf die Gaszusammensetzung aus [128].

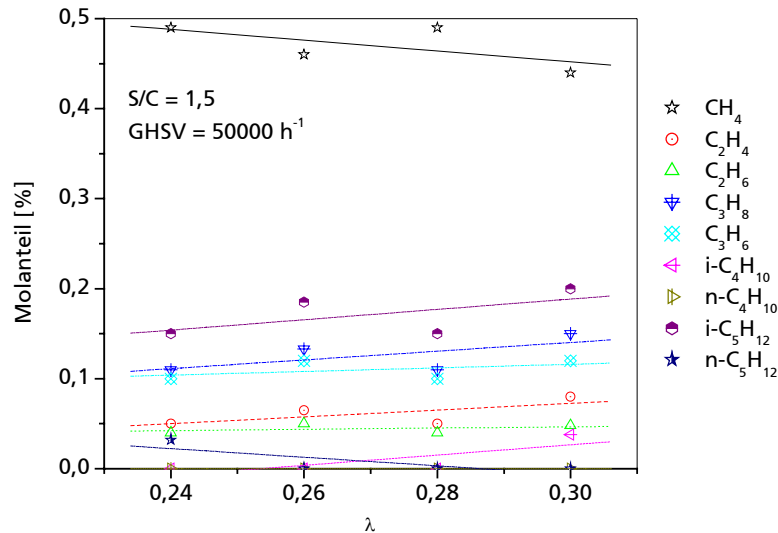


Abbildung 6-3: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit des Luftverhältnisses, bei $S/C = 1,5$ und $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$, $p = 1,1 \text{ bar}$

Abbildung 6-4 zeigt die Gaszusammensetzung bei einem konstanten λ und S/C -Verhältnis von 0,3 und 1,5. Die mit der Anlage größte zu realisierende Raumgeschwindigkeit über alle drei Waben beträgt 100000 h^{-1} . Die Werte für 150000 h^{-1} und 300000 h^{-1} wurden entsprechend durch Probenahme nach dem ersten bzw. zweiten Wabenkörper durchgeführt. Dabei sieht man, dass der Anteil an Ethen und Propan ab einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h^{-1} stark zunimmt. Kann die Brennstoffzelle diese Zunahme nicht tolerieren, sollte mit Raumgeschwindigkeit kleiner als 50000 h^{-1} gearbeitet werden. Dies schlägt sich allerdings in einem größeren Reaktorvolumen bzw. -gewicht nieder. Da jedoch in einer SOFC die vorliegenden Konzentrationen höherer Kohlenwasserstoffe intern reformiert werden, kann der Reformier für große Raumgeschwindigkeiten ausgelegt werden.

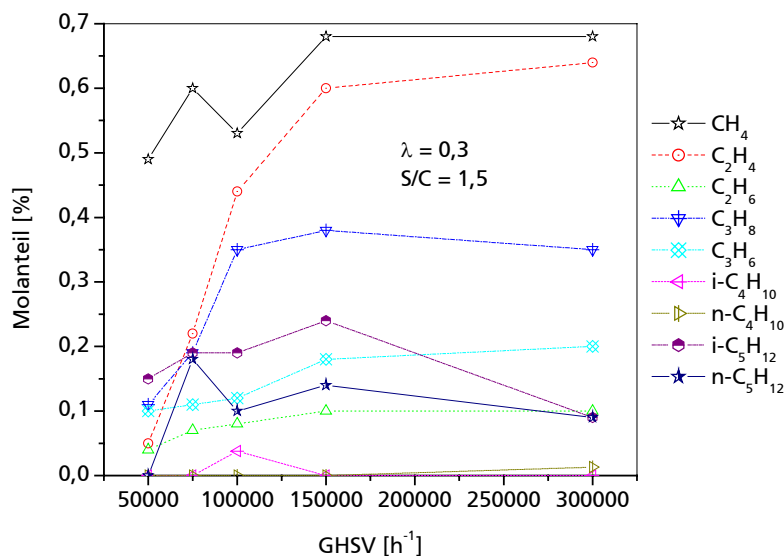


Abbildung 6-4: Konzentrationsprofil in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit, bei $S/C = 1,5$ und $\lambda = 0,3$ ($p = 1,1 \text{ bar}$)

Abbildung 6-5 zeigt das Temperaturprofil im Reformier an den in Abbildung 6-6 bezeichneten Stellen in der Wabe. Die im oberen Teil der Abbildung dargestellte Wabe ist die erste in Strömungsrichtung im Reaktor eingebaute. Die im unteren Bildteil dargestellte Wabe zeigt die Messstellen der in Strömungsrichtung zweiten und dritten Wabe (identische Positionen). Ziel bei der Positionierung der Thermoelemente war es, den großen Temperaturgradienten in der Verbrennungszone abzubilden.

Der Temperaturgradient in den Katalysatoren beträgt mehr als 250 °C. Aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit der Metallmatrix liegt eine radial einheitlichere Temperaturverteilung vor als bei der Verwendung einer Keramikmatrix. Der unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizient der Matrix und der katalytischen Beschichtung kann zum Abplatzen des washcoats führen. Dies führt zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators.

Abbildung 6-5 zeigt, dass die Temperaturen im Inneren der Wabe geringer sind als außen. Aufgrund der Wärmeverluste des Reaktors ist zu erwarten, dass sich ein abnehmender Temperaturgradient von innen nach außen einstellt. Die CFD-Simulation hat aber auch gezeigt, dass es aufgrund der Verwirbelung im Mischraum aufgrund der exzentrischen Zugabe des Wasser-Luft-Gemisches zu einem hohen λ im Randbereich kommt.

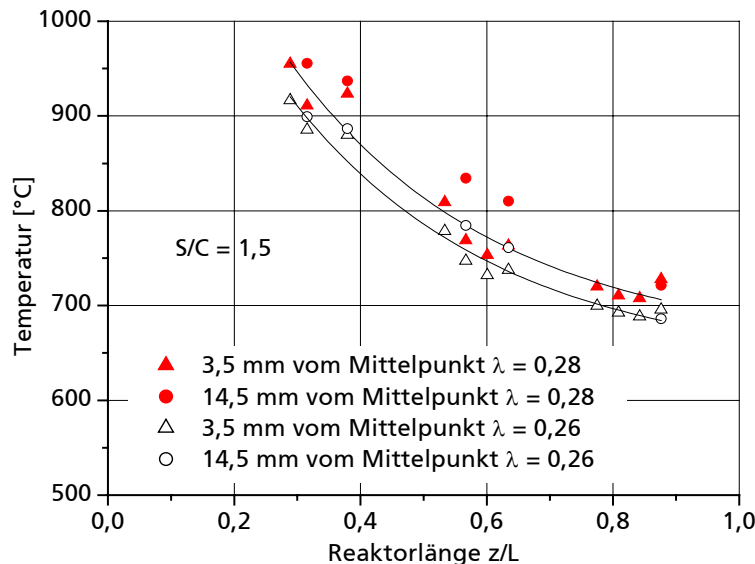


Abbildung 6-5: Temperaturprofil entlang der normierten Reaktorlänge bei Luftverhältnissen $\lambda = 0,26$ und $\lambda = 0,28$

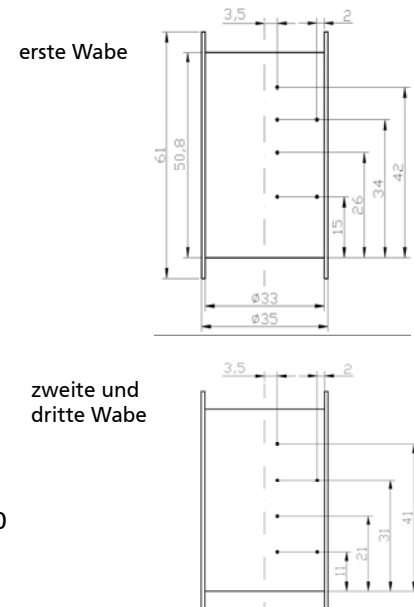


Abbildung 6-6: Abmessung der Waben und Messstellen der Thermoelemente

Abbildung 6-7 zeigt den Verlauf des Wirkungsgrads, definiert nach Gleichung (2.16), in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ für verschiedene Raumgeschwindigkeiten und S/C-Verhältnisse. Der maximale Wirkungsgrad dieser Reaktorkonfiguration (bei $S/C = 1,5$) liegt bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,28$. Bei höherem Luftverhältnis wird mehr Kerosin partiell oxidiert, was zu einem höheren Anteil von verdünnendem CO_2 und N_2 im Produktgas führt. Die dadurch höhere Temperatur in der Eintrittszone des Katalysator erhöht die Ausbeute an H_2 und CO nicht. Bei geringerem Luftverhältnis ist die Temperatur im Katalysator für einen vollständigen Umsatz zu gering.

Cheekatamarla [128] nennt ein O/C-Verhältnis von 0,5 ($\lambda = 0,17$) bei einem S/C-Verhältnis von 2,5 als optimalen Arbeitspunkt mit vollem Umsatz (bei einer Raumgeschwindigkeit von 17000 h^{-1}). Als Kraftstoff verwendet er synthetischen Diesel (syntroleum) mit einem vernachlässigbaren Anteil an Schwefel und Aromaten [129]. Da bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen voller Umsatz bei geringeren Temperaturen erreicht wird [50], benötigt er geringere Temperaturen und ein deutlich geringeres O/C-Verhältnis.

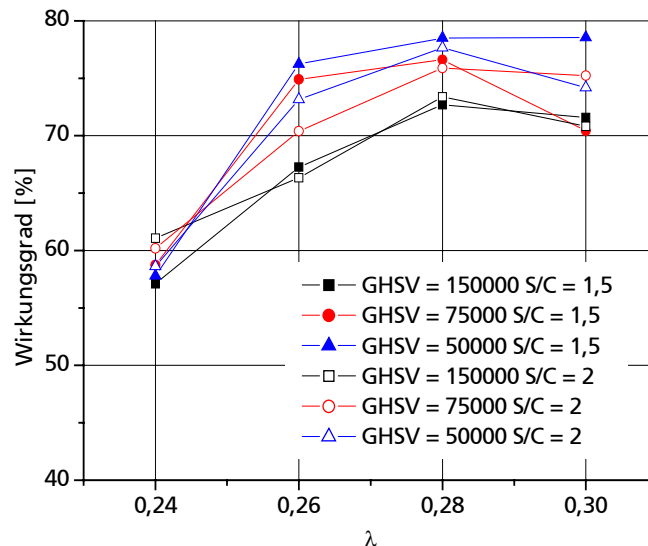


Abbildung 6-7: Wirkungsgrad der autothermen Reformierung von entschwefeltem Kerosin

Abbildung 6-8 zeigt den nach Gleichung (2.17) berechneten chemischen Umsatz. Ab einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,28$ wird der Maximalwert von 92,5 % erreicht. Eine weitere Erhöhung des Luftverhältnisses führt zwar zu einem Absinken des Wirkungsgrades, weil mehr Kerosin partiell oxidiert wird. Die deshalb steigende Temperatur führt allerdings zu keinem weiteren Anstieg des Umsatzes. Der Molenstrom CO_2 geht in die Berechnung des Umsatzes ein, bei der Berechnung des Wirkungsgrads wird CO_2 nicht berücksichtigt. Die geringeren Werte des Umsatzes bei $\lambda = 0,30$ kommen durch Messunsicherheiten zustande, liegen aber im Rahmen der Messgenauigkeit.

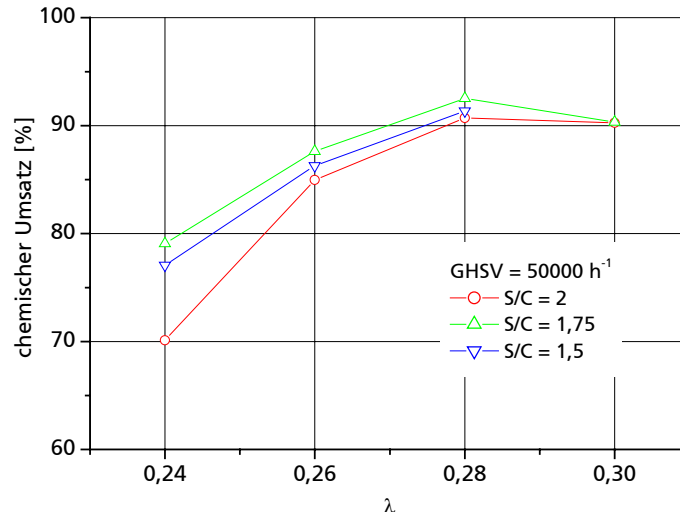


Abbildung 6-8: Chemischer Umsatz der autothermen Reformierung von entschwefeltem Kerosin

Abbildung 6-9 zeigt ein Foto der Stirnfläche eines beschichteten Metallträgers nach Gebrauch. Man erkennt deutlich die physikalische Rissbildung des washcoats.

Presti [130] vergleicht den chemischen Umsatz verschiedener Zellgeometrien von Metallwaben im Hinblick auf das Verhältnis von Höhe zu Breite für Drei-Wege Katalysatoren. Er kommt zu dem Ergebnis, dass extrem breite Zellgeometrien wie sie zur Messung verwendet wurden einen negativen Einfluss auf den Stofftransport in den spitzen Ecken haben. Das bewirkt einen geringeren Diffusionskoeffizienten und eine geringere aktive Katalysatoroberfläche. Der binäre Diffusionskoeffizient ist ein Maß für den Massentransport im Katalysator.

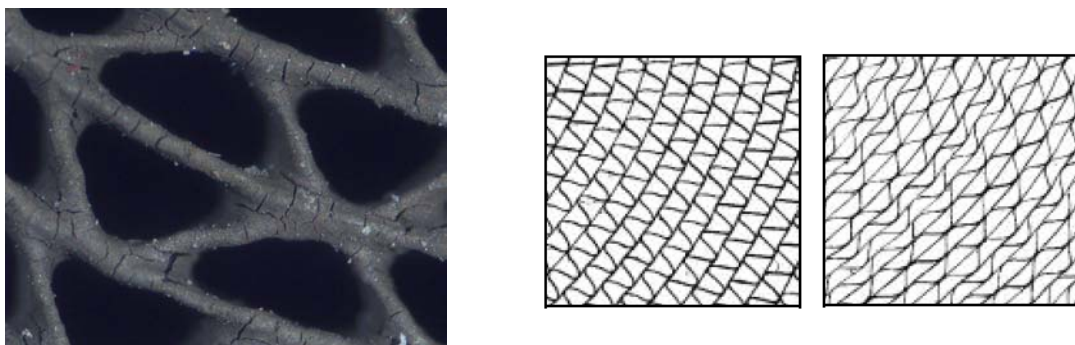


Abbildung 6-9: Foto der Stirnfläche eines beschichteten Metallträgers nach Gebrauch (links) und Zellgeometrien von Metallwaben (rechts) [130]

6.1.3 Keramikwaben als Katalysatorträger

Die beiden bedeutendsten Hersteller von Keramikwaben sind NGK [131] und Corning [132]. Den größten Absatz finden Katalysatorträger zur Abgasreinigung in Kraftfahrzeugen. Die Screeningversuche mit Keramikwabenträgern wurden am 1 kW-Teststand durchgeführt. Es wurde entschwefeltes Kerosin der Firma Total Fina Elf mit einem Schwefelgehalt von 1,2 ppmw S verwendet. Die Eintrittstemperatur des Luft-Wasser-Gemisches beträgt 300 °C. Zur Messung wurde ein Katalysator des gleichen Herstellers mit der gleichen Chargennummer wie bei den Versuchen mit Metallträgern verwendet.

Tabelle 6-2: Abmessungen und spezifische Daten der Keramikträger, gleiche Chargen Nr. wie Metallträgerbeschichtung

physikalische Größe	Wert
Durchmesser Keramikwaben	30 mm
Länge Keramikwaben	50 mm
Volumen einer Wabe	3,3 E-05 m ³
freier Querschnitt	83,4 und 85,5 %
Zelldichte	400 und 900 cpsi
Zellwandstärke	0,11 und 0,064 mm
spezifische Oberfläche	2,88 und 4,35 m ² /l
Schichtdicke washcoat	20 – 30 µm [52]

Abbildung 6-10 und Abbildung 6-11 zeigen den Anteil höherer Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ und des S/C-Verhältnisses. Die Raumgeschwindigkeit beider Messungen betrug GHSV = 50000 h⁻¹. Im Gegensatz zu der Messung mit Metallträgern konnten C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ und C₅H₁₂ nicht im Produktgas detektiert werden. Der Anteil an Methan ist um 0,2 mol % geringer, der Anteil an C₂H₆ ist sogar um den Faktor 100 geringer. Cheekatamarla [128] geht davon aus, dass im Produktgas detektierte Kohlenwasserstoffe höher als C₆+ bei der Abkühlung des Synthesegases gebildet werden. Da die Zuleitung zum GC und die Ventile mit maximal 180 °C schutzbeheizt werden können, ist es möglich, dass höhersiedende Kohlenwasserstoffe kondensieren. Das erklärt den konstanten Verlauf über S/C und λ .

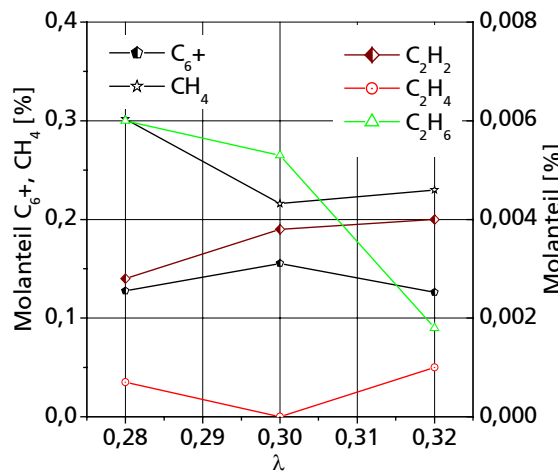


Abbildung 6-10: Anteil höherer Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ bei $S/C = 1,5$, $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$

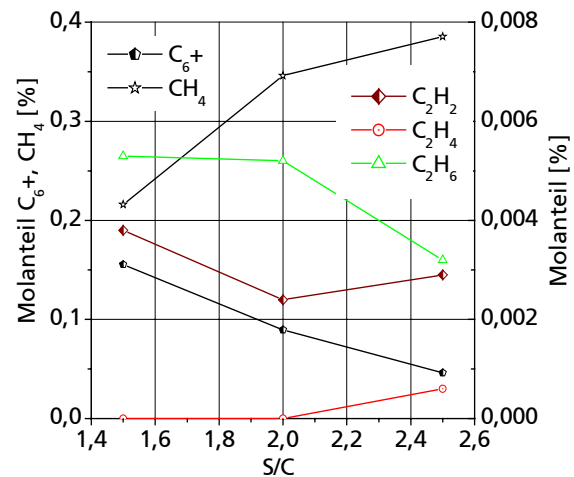


Abbildung 6-11: Anteil höherer Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit des S/C -Verhältnisses bei einem Luftverhältnis von $\lambda=0,3$, $GHSV = 50000 \text{ h}^{-1}$

Der Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe über der Raumgeschwindigkeit bei einem konstanten Luftverhältnis und S/C -Verhältnis von $\lambda = 0,3$ und $S/C = 1,5$ ist in Abbildung 6-12 dargestellt. Ein deutlicher Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Anteil höherer Kohlenwasserstoffe, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, liegt nicht vor. Dennoch kann eine Zunahme des Molanteils von C_2H_4 ab einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h^{-1} und bei C_2H_6 ab einer Raumgeschwindigkeit von 90000 h^{-1} festgestellt werden. Eine weitere Steigerung der Raumgeschwindigkeit war aufgrund der Peripherie wie Pumpen und Massenflussregler nicht möglich.

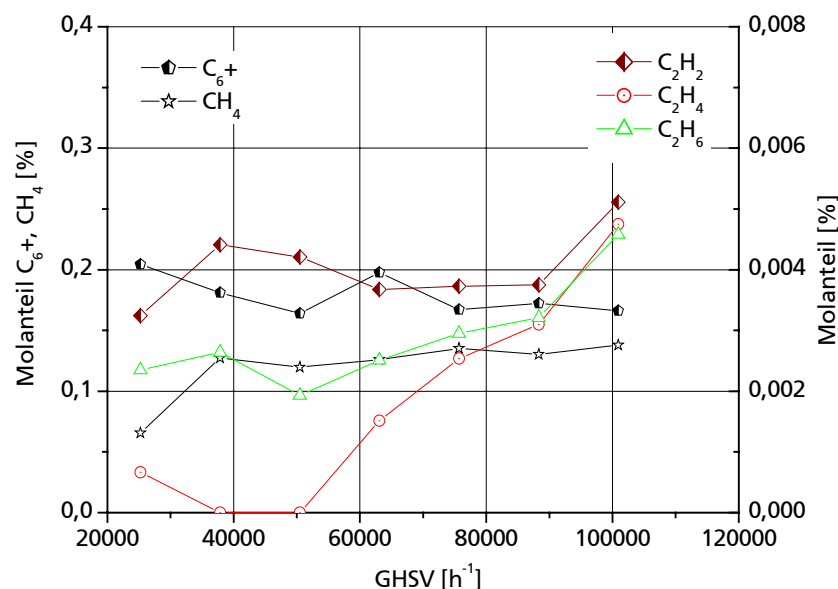


Abbildung 6-12: Anteil höherer Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einem Luftverhältnis von $\lambda=0,3$ und einem S/C -Verhältnis von $S/C = 1,5$

Der Molanteil von H_2 , CO , CO_2 , H_2O und N_2 ist in Abbildung 6-13 in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit dargestellt. Auf der rechten Ordinate ist der Wirkungsgrad, berechnet nach Gleichung (2.16), dargestellt. Da der Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen mit der Raumgeschwindigkeit zunimmt, kommt es zu einer Abnahme des Volumenstroms des Synthesegases, was eine Abnahme des Wirkungsgrads bewirkt.

Die Berechnung des möglichen Größtfehlers des Wirkungsgrad nach dem Verfahren der Fehlerfortpflanzung ist Anhang 8.1.4 dargestellt, er beträgt ca. $\pm 7 \%$ (absolut).

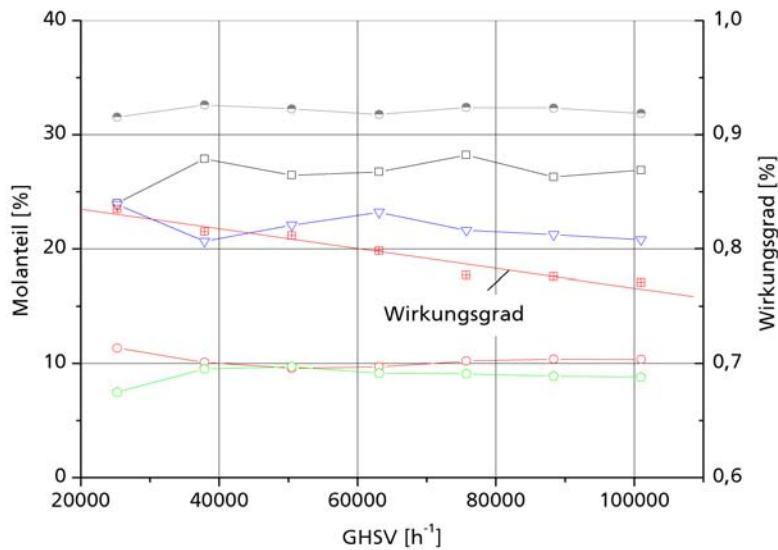


Abbildung 6-13: Molare Gaszusammensetzung in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ und einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,5$

Abbildung 6-14 zeigt einen Vergleich von bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 2,5$ gewonnenen Daten mit Literaturwerten:

- Fukunaga et al. [133] beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Kerosin-Dampfreformers zur Versorgung von PEM-Brennstoffzellen für stationäre Anwendungen. In Japan ist die Verwendung von Kerosin als Brennstoff im Hausbereich aufgrund seiner Verfügbarkeit weit verbreitet (Kerosin JIS No. 1). Fukunaga entwickelt einen neuartigen Katalysator, über dessen Zusammensetzung er keine Angaben macht. Damit erreicht er in einem Langzeitversuch eine stabile Gaszusammensetzung über 12000 h. Zur Entschwefelung auf 0,05 ppm dient ein Ni-Adsorbens, das über einen Zeitraum von 4000 h stabil betrieben wird.
- Suzuki et al. [57] arbeiten an der gleichen Thematik wie Fukunaga. Die Entschwefelung des Kerosin JIS No.1 auf 0,1 ppm erreicht er mit hydrierender Entschwefelung. Er zeigt erfolgreich die Langzeitbeständigkeit seines Katalysators ($\text{Ru/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) über eine Dauer von 8000 h.
- Palm et al. [32] untersucht die autotherme Reformierung von synthetischem Dieselsurrogat bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,5 - 2,2$ und $O/C = 0,34 - 0,47$ für mobile Anwendungen bei Raumgeschwindigkeiten zwischen 13000 und 18000 h^{-1} auf einem kommerziellen Edelmetallkatalysator (dmc2, heute Umicore). Was die Ausbeute an Wasserstoff angeht, decken sich ihre Ergebnisse mit den in dieser Arbeit erhaltenen sehr gut. Bezüglich des CO und CO_2 Gehalts im Reformat kommt es zu deutlichen Abweichungen, möglicherweise begründet durch Palms geringere Raumgeschwindigkeit. Es konnte in dieser Arbeit keine Abhängigkeit des CO- und CO_2 -Gehalts von der Raumgeschwindigkeit nachgewiesen werden, jedoch war eine Reduktion der Raumgeschwindigkeit nur auf ca. 25000 h^{-1} möglich.
- Cheekatamarla [128] untersucht die autotherme Reformierung von synthetischem Diesel (Syntroleum) bei einer Raumgeschwindigkeit von 17000 h^{-1} auf einem Pt/CeO_2 Katalysator. Der Anteil H_2 , CO und CO_2 , den er misst, weicht stark von den Werten dieser Arbeit sowie Palms [32] Ergebnissen ab. Dies kann erklärt werden durch eine höhere Aktivität des Katalysators für die homogene Shiftreaktion, vgl. Gleichung (2.7), sowie die geringere Raumgeschwindigkeit. Laut Springmann [50] läuft die Shiftreaktion vorwiegend auf Pt ab. Der verwendete Kraftstoff Syntroleum enthält keine aromatischen Kohlenwasserstoffe, die an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden und somit die aktiven Zentren für die Reformierung anderer Bestandteile belegen.

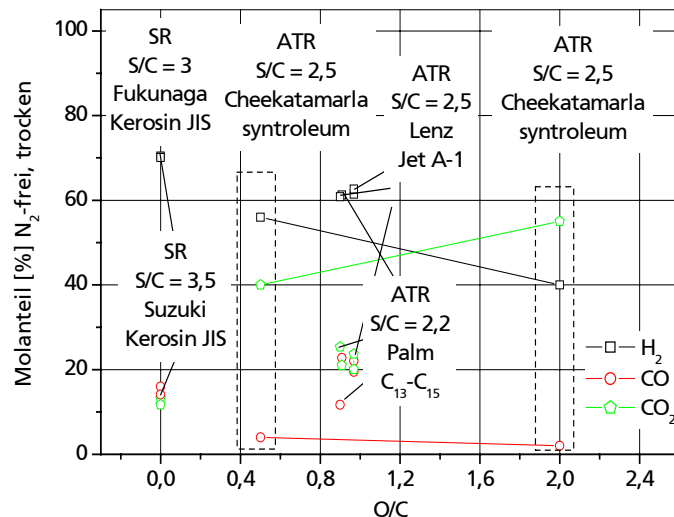


Abbildung 6-14: Gaszusammensetzung, Vergleich zu Literaturwerten

Der aus den bereits beschriebenen Messungen resultierende Verlauf des Wirkungsgrades und des chemischen Umsatzes ist dargestellt in Abbildung 6-15, Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17. Ebenfalls gezeigt sind Reproduzierbarkeitsmessungen bei $S/C = 1,5$, die zu verschiedenen Zeitpunkten durch Einstellen der gleichen Eduktströme durchgeführt wurden. Dabei erkennt man eine geringe Abweichung von ca. -1,3 %.

Es kann eine Verschiebung des Arbeitspunktes mit maximalem Wirkungsgrad von $\lambda = 0,28$ beim 5 kW-Reaktor auf ein Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ festgestellt werden. Bedingt durch die Konstruktion des 1 kW-Reaktors (Verdampferwendel um den Reaktor gewickelt) kommt es zu größeren Wärmeverlusten des autothermen Reformers. D.h. um den gleichen Umsatz bzw. Wirkungsgrad zu erzielen muss ein höherer Anteil an Jet A-1 partiell oxidiert werden, dazu ist ein höheres Luftverhältnis nötig. Die Energiebilanz wird in Kapitel 6.3.3 genauer diskutiert.

Der maximale Wirkungsgrad beträgt bei der Messung mit Metallwaben 78 %, bei der Messung mit Keramikwaben werden Werte knapp über 80 % erzielt. Dies kann mit dem geringeren Anteil höherer Kohlenwasserstoffe im Produktgas und daher einer höheren Ausbeute an H₂ begründet werden. Der chemische Umsatz hat bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,32$ einen Wert von 102,7 %, der Umsatz kann definitionsgemäß nur einen Wert von maximal 100 % annehmen. Die Bestimmung des Molanteils jeder einzelnen Gaskomponente ist mit Fehlern behaftet, die in die Berechnung des chemischen Umsatzes eingehen. Dies wird detaillierter im Anhang Kapitel 8.1 untersucht.

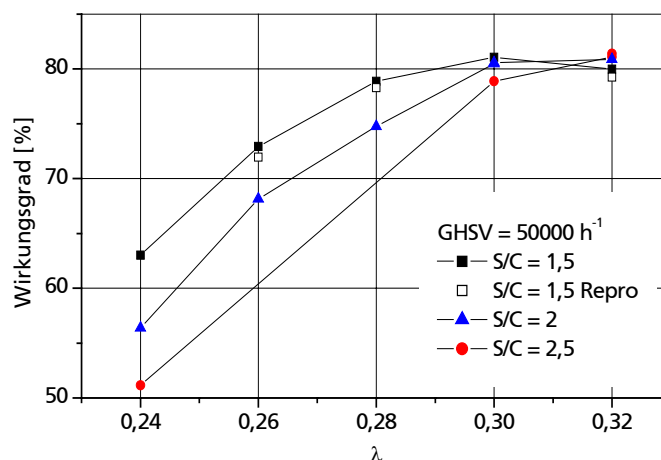


Abbildung 6-15: Wirkungsgrad als Funktion des Luftverhältnisses bei verschiedenen S/C-Verhältnissen

Bei zunehmendem S/C-Verhältnis sind die Kurven, aufgrund des höheren Wasseranteils, zu größeren λ -Werten verschoben. Das Wasser muss auf Reformertemperatur erwärmt werden.

Abbildung 6-17 zeigt den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Umsatz. Dabei ist ein Einbruch bei $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$ aufgrund des zunehmenden Gehalts an C_2H_4 festzustellen. Laut Joensen et al. [53] ist die Neigung von Ethen zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen sehr hoch. Dies führt bei diesen Messungen neben der geringeren Verweilzeit im Katalysator zu einer Verringerung der Katalysatoraktivität.

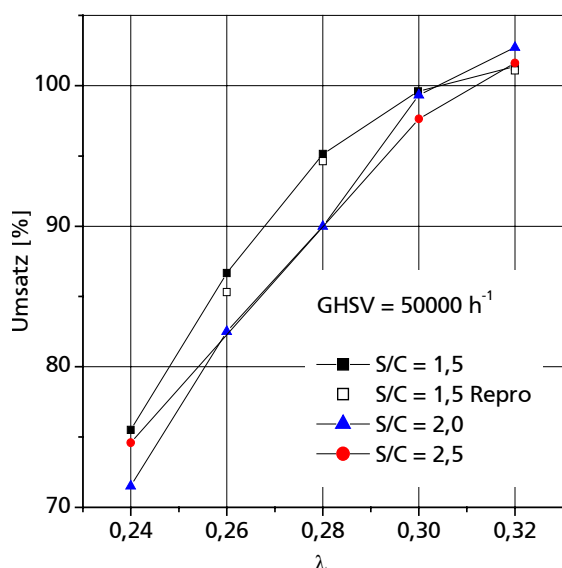


Abbildung 6-16: Umsatz in Abhängigkeit des Luftverhältnisses bei verschiedenen S/C-Verhältnissen

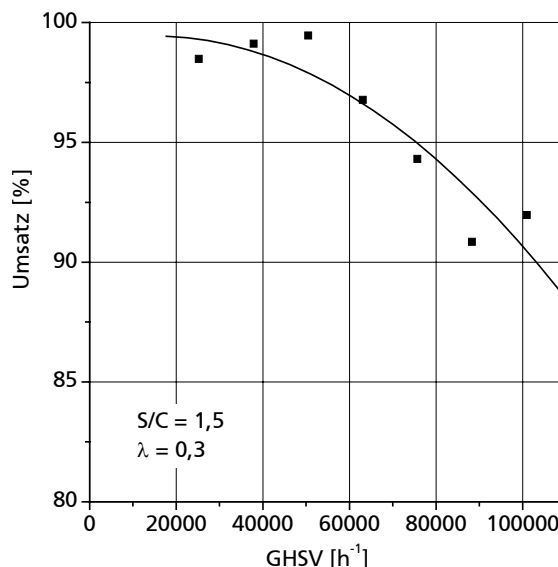


Abbildung 6-17: Umsatz in Abhängigkeit der Raumgeschwindigkeit bei $\lambda = 0,3$ und $\text{S/C} = 1,5$

6.1.4 Langzeitmessungen mit Jet A-1 an der 1 kW-Anlage

6.1.4.1 Langzeitmessung bei geringer Mischtemperatur

Die Langzeitversuche wurden mit dem vollautomatisierten 1 kW-Reformer durchgeführt. Ziel hierbei war es, den Einfluss der Edukttemperatur auf die Langzeitstabilität des Katalysators zu untersuchen. Dabei wurde die Mischkammertemperatur über die Brennerleistung auf konstant 175°C geregelt, Luftverhältnis, S/C-Verhältnis und Raumgeschwindigkeit wurden konstant gehalten. Als Kraftstoff wurde entschwefeltes Jet A-1 von MiRO mit einem Schwefelgehalt von 6,1 ppmw verwendet. Tabelle 6-3 zeigt die Werte im Überblick. Um undefinierte Veränderungen am Katalysator während des Abfahrens und des Systemstarts zu vermeiden, handelt es sich um Nonstop-Versuche über die angegebene Dauer. Als Katalysator dienten Keramikwaben von Hersteller B mit einer Zelldichte von 900 cpsi und der gleichen Chargennummer wie bei den Katalysatorscreenings und ein Edelmetallkatalysator von Hersteller A mit einer Zelldichte von 400 cpsi.

Tabelle 6-3: Parameter während Langzeitversuchs mit niedriger Eintrittstemperatur

Parameter	Wert
λ	0,34
S/C	1,75
GHSV	50000 h^{-1}
Jet A-1 Schwefelgehalt	6,1 ppmw
Reaktordruck	1,4 bar

Die Temperatur am Austritt der Wabe soll 650°C nicht unterschreiten, bzw. 950°C am Eintritt nicht überschreiten. Daher wurde ein Luftverhältnis von $\lambda = 0,34$ bei einem S/C-Verhältnis als Versuchsparameter von $\text{S/C} = 1,75$ gewählt.

Während des Langzeitversuchs wurden die Temperaturen in der Wabe, die Gaszusammensetzung mit der Online-Gasanalyse und dem Gaschromatographen, der Volumenstrom über die Blende, der Druckabfall über die Wabe sowie pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Kondensats gemessen und aufgezeichnet.

Abbildung 6-18 zeigt die Temperaturen an unterschiedlichen Stellen in der Wabe in Abhängigkeit von der Zeit. In der linken Bildhälfte ist jeweils die Messung an einem Edelmetallkatalysator von Hersteller A mit 400 cpsi, in der rechten Bildhälfte die Messung eines Edelmetallkatalysators der Firma B mit 900 cpsi dargestellt. Der Temperaturunterschied erklärt sich über die geringfügig unterschiedlichen Messstellen in der Wabe. Bei der Messung mit 400 cpsi ist der radiale Temperaturgradient am Eintritt und am Austritt sehr hoch. Bei der Messung mit der feineren Wabe ist der radiale Temperaturunterschied sehr gering, was auf eine gute Eduktvermischung hindeutet. Die Temperaturmessung am Austritt innen stimmt bei beiden Versuchen nahezu überein. Der Unterschied der Austrittstemperatur außen lässt sich über die unterschiedliche axiale Position der Wabe erklären. Heißes Brennerabgas verhindert ein starkes Auskühlen der Wabe am Auslass.

Beim Versuch mit der Wabe von Hersteller A sitzen die Thermoelemente zu Beginn der Messung vor oder direkt in der Verbrennungszone. Mit zunehmender Zeit wandert die Verbrennungszone aufgrund der Abnahme der Aktivität des Katalysators in die Wabe hinein. Bei der Messung mit dem Katalysator des Herstellers B sitzen die Thermoelemente hinter der Verbrennungszone. Die Temperatur am Eintritt steigt mit der Messzeit, da die Verbrennungszone auf die Thermoelemente zuwandert. Die Verbrennungsreaktion läuft wie schon erwähnt hauptsächlich auf Pt ab. Es ist denkbar, dass es aufgrund der hohen Temperatur am Eintritt der Wabe zu Sinterprozessen von washcoat und Katalysatormetall und somit zu einer Oberflächenreduktion kommt.

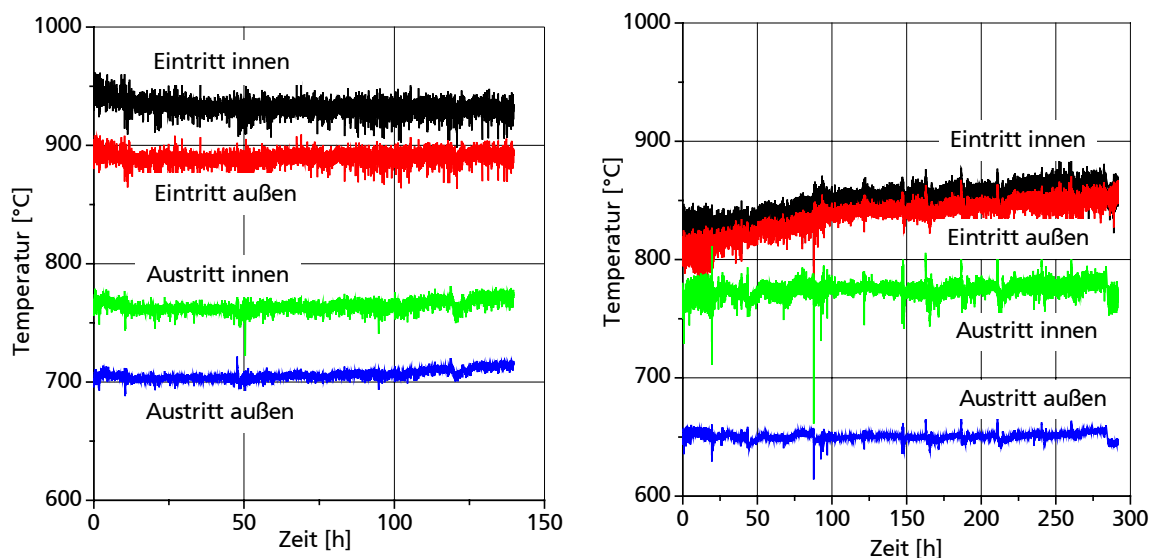


Abbildung 6-18: Temperaturprofil in der Wabe: links Katalysator von Hersteller A 400 cpsi rechts Katalysator von Hersteller B 900 cpsi

Abbildung 6-19 zeigt die Gaszusammensetzung, die mit der Online-Gasanalyse gemessen wurde. Der Wasserstoffvolumenstrom nimmt in den ersten 90 min der Messung um 0,3 Nl/m ab, im gleichen Zeitraum nimmt der Volumenstrom Methan im trockenen Reformat um 0,02 Nl/m zu.

Die Abnahme der Katalysatoraktivität über der Versuchszeit wird in der Literatur vorwiegend mit einer Abnahme der Katalysatoroberfläche durch Sintern, Schwefeladsorption oder Rußbildung erklärt [128], [134].

CeO_2 hat die Fähigkeit, Sauerstoff zu speichern und wieder frei zu geben, weil es sehr einfach zwischen Oxidationsstufen Ce^{3+} und Ce^{4+} wechselt [135], [136], [59]. Es ist bekannt, dass auf Pt

adsorbiertes CO , CH_4 und andere reduzierende Stoffe mit von CeO_2 freigesetzten Sauerstoffatomen reagieren [136], da dieser Reaktionspfad eine geringere Aktivierungsenergie aufweist, als die normale Oxidation dieser Stoffe auf den Metallen der achten Nebengruppe. Dieser Effekt kann möglicherweise eine Rolle bei der Zunahme des CO -Gehalts bzw. der Abnahme des CO_2 -Gehalts im Produktgas spielen. Ebenso denkbar ist die Abnahme der Shift-Aktivität des Katalysators, allerdings muss dann eine Zunahme des Wassergehalts mit der Zeit erfolgen. Das wurde während des Langzeitversuchs nicht beobachtet (vgl. Abbildung 6-21).

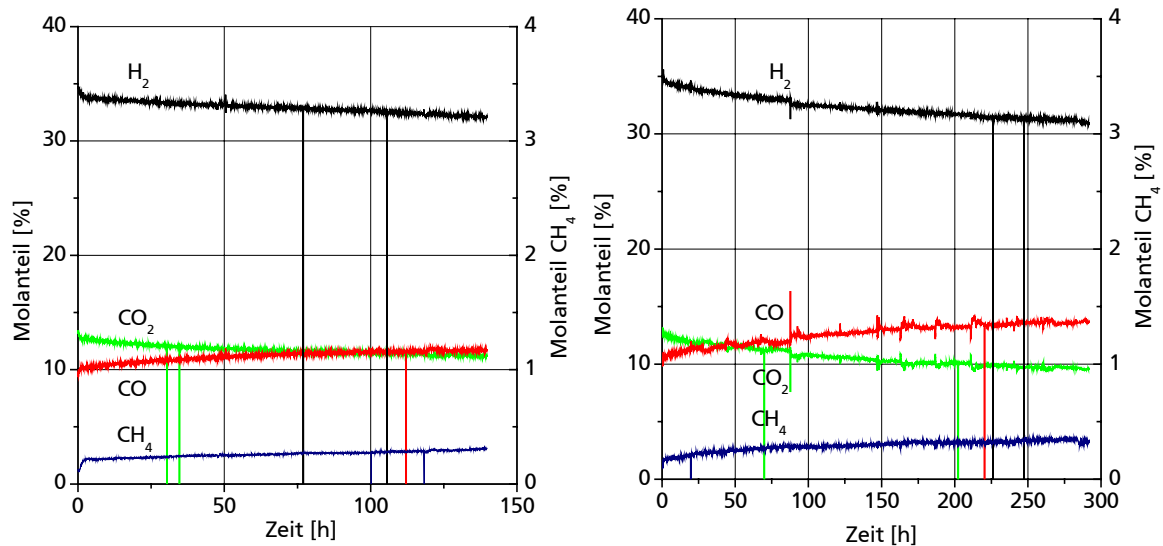


Abbildung 6-19: Gaszusammensetzung trocken, gemessen mit Online-Gasanalyse: links Katalysator von Hersteller A 400 cpsi, rechts Katalysator von Hersteller B 900 cpsi

Abbildung 6-20 zeigt den Volumenstrom an Produktgas und den resultierenden Reformierwirkungsgrad, berechnet nach Gleichung (2.16). Die periodisch wiederkehrenden Intervalle mit Einbruch von Volumenstrom und Wirkungsgrad entstehen durch die Messungen mit dem Gaschromatographen. Ein Teil des heißen Gases wird vor der Blende, wo die eigentliche Volumenstrommessung stattfindet abgezweigt. Die Blende detektiert einen um diesen Betrag geringeren Volumenstrom.

Zu Beginn der Messung nimmt der Volumenstrom stärker ab, dann kontinuierlich mit einem geringeren Gradienten. Der Einfluss der Verringerung des Volumenstroms auf den Reformierwirkungsgrad wird kompensiert durch den zunehmenden Gehalt an Kohlenmonoxid, das einen höheren Heizwert hat als Wasserstoff (vgl. Tabelle 2-5). Die Abnahme des Volumenstroms des Produktgases kann mit der Zunahme der höheren Kohlenwasserstoffe erklärt werden.

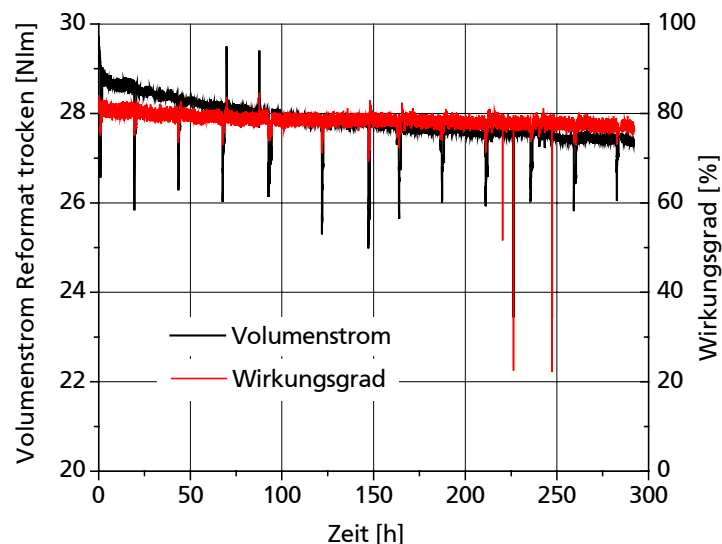


Abbildung 6-20: Gemessener Volumenstrom Reformat (trocken) und Wirkungsgrad des Reformers: Katalysator von Hersteller B 900 cps

Abbildung 6-21 zeigt die feuchte Gaszusammensetzung des Produktgases während der Langzeitmessung bei Verwendung des Katalysators von Hersteller B. Die Gaszusammensetzung wurde mit dem GC gemessen. Es bestätigt sich die kontinuierliche Zunahme des CO -Gehalts und die Abnahme des CO_2 -Gehalts. Der Anteil an H_2 nimmt über der Versuchsdauer ab, wobei der Gehalt an N_2 und H_2O im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleibt.

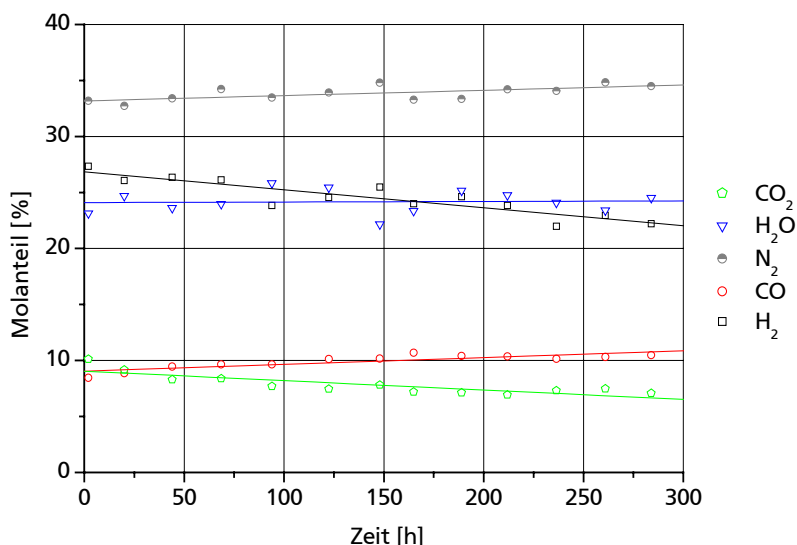


Abbildung 6-21: Gaszusammensetzung mit Wasser gemessen mit GC: Katalysator von Hersteller B 900 cps

Abbildung 6-22 zeigt den Molanteil höherer Kohlenwasserstoffe über der Messzeit (Katalysatorhersteller B). Die kontinuierliche Zunahme von C_2H_6 und die Zunahme von C_2H_4 nach 250 h ist bemerkenswert. Kohlenwasserstoffe wie C_3H_6 , C_3H_8 und C_5H_{10} wurden nicht detektiert.

Laut Bockhorn [137] sind C_2H_2 und C_2H_4 Zwischenprodukte und damit Indikatoren für die Entstehung von Ruß. Aromatische Kohlenwasserstoffe, wie in Tabelle 2-1 aufgelistet, neigen eher zur Rußbildung. Dies ist bei Aromaten auf die große Stabilität des aromatischen Rings und das hohe C/H-Verhältnis zurückzuführen.

Joensen [53] vergleicht die Rußbildung von Ethen mit der von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Im Produktgas enthaltenes Ethen führt demnach sofort zu

Kohlenstoffbildung. Generell gilt, je länger die Molekülketten, desto geringer die Reaktionsgeschwindigkeit der Dampfreformierung und desto höher das Risiko der Kohlenstoffbildung.

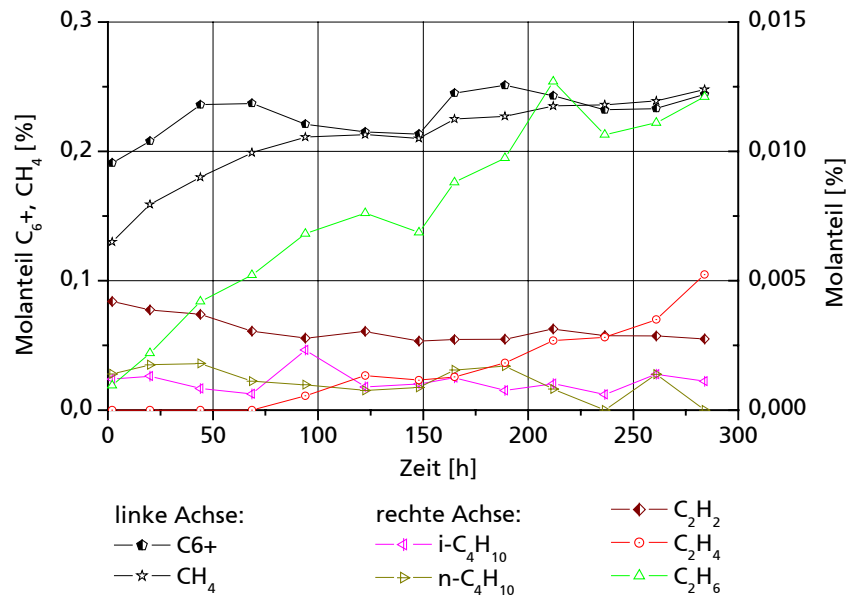


Abbildung 6-22: Molare Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe: Katalysator von Hersteller B 900 cpsi

Die Messung des Differenzdrucks erfolgt zwischen Eintritt in die Mischkammer und Austrittsrohr ca. 0,4 m nach dem Katalysatorauslass. Daher setzt sich der mit dem Differenzdrucksensor ermittelte Druckabfall zusammen aus Druckabfall in der Wabe, Druckabfall im Rohr nach der Wabe und Druckabfall in der Strömung vor der Wabe. Der Einfluss des Druckabfalls vor und nach der Katalysatorwabe stellt den größten Anteil dar und muss damit in die theoretische Berechnung des gemessenen Druckabfalls einbezogen werden.

Der Katalysator kann als poröse Zone betrachtet werden. Die Zellgeometrie (offener Strömungsquerschnitt des Einzelkanals) des beschichteten Keramikträgers kann näherungsweise als Quadrat betrachtet werden. Aufgrund des kleinen hydraulischen Durchmessers des Einzelkanals d_h , stellt sich eine laminare Strömung ein. Der Druckabfall Δp für eine laminare Strömung mit der Strömungsgeschwindigkeit w berechnet sich nach folgender Formel:

$$\Delta p = \frac{1}{2} \zeta \rho_g w^2 \frac{L}{d_h} \quad [138] \quad (6.69)$$

mit dem Widerstandsbeiwert ζ bei laminarer Strömung:

$$\zeta = \frac{64}{Re} \quad [138]. \quad (6.70)$$

Dabei ist L die Länge der Wabe und ρ_g die Dichte des Gases. Die Abschätzung der Stoffwerte erfolgte mit ChemCAD. Bei gegebenen Parametern wie Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck am Eintritt und am Austritt der Wabe wurde die Dichte ermittelt. Zur Abschätzung diente der arithmetische Mittelwert der Dichte am Austritt und am Eintritt der Wabe. Die Einzelkanäle des unbeschichteten Keramikträgers haben einen hydraulischen Durchmesser von $d_h = 1,16$ mm bei einer Zelldichte von 400 cpsi und von $d_h = 0,79$ mm bei einer Zelldichte von 900 cpsi [131]. Bei einer Beschichtungsdicke von 20 – 30 μm [52] ergibt sich so ein hydraulischer Durchmesser der beschichteten Wabe von entsprechend 1,1 mm und 0,73 mm. Vogel [139] berücksichtigt die Rauigkeit der Oberfläche über eine Erhöhung des Druckabfalls um 25 %. Der Druckverlust ist mit den Daten der hier beschriebenen

Langzeitversuche berechnet. Als Bezugstemperatur zur Berechnung der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit wurde die mittlere Katalysatortemperatur verwendet.

Tabelle 6-4 stellt die berechneten Werte des Druckabfalls dar. Der Druckabfall am Auslass setzt sich zusammen aus Druckabfall über die Rohrleitung, Druckabfall durch die Verengung am Katalysatoraustritt und Druckabfall an der Umlenkung am Reaktorausstritt. Zur Ermittlung der Stoffdaten und zur Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit wurde eine Austrittstemperatur nach der Umlenkung von 500 °C angenommen. Damit ergibt sich ein Gesamtdruckabfall nach der Wabe von 6,5 mbar.

Tabelle 6-4: Berechnung des Druckverlusts in der beschichteten Katalysatorwabe

	400 cpsi	900 cpsi
d_h [m]	1,10	0,73
offene Eintrittsfläche [%]	69 %	64 %
Re_{kanal} [-]	32	23
Δp [mbar]	3	6

Abbildung 6-23 zeigt den gemessenen Druckabfall während des Langzeitversuchs für die Wabe von Hersteller A mit 400 cpsi. Zu Beginn der Messung beträgt der Druckabfall 20 mbar. Da der Anteil des Druckabfalls in der Wabe am gemessenen Druckabfall mit drei bzw. 6 mbar gering ist, unterscheiden sich die Messungen bei Verwendung von Katalysatorwaben mit unterschiedlicher Zelldichte kaum. Bei der Messung mit der groben Wabe nimmt der Druckabfall mit der Zeit ab, was auf die Abnahme des Reformatvolumenstroms zurückgeführt werden kann. Die rote Linie stellt den berechneten Verlauf des Druckabfalls mit dem gemessenen Volumenstrom dar.

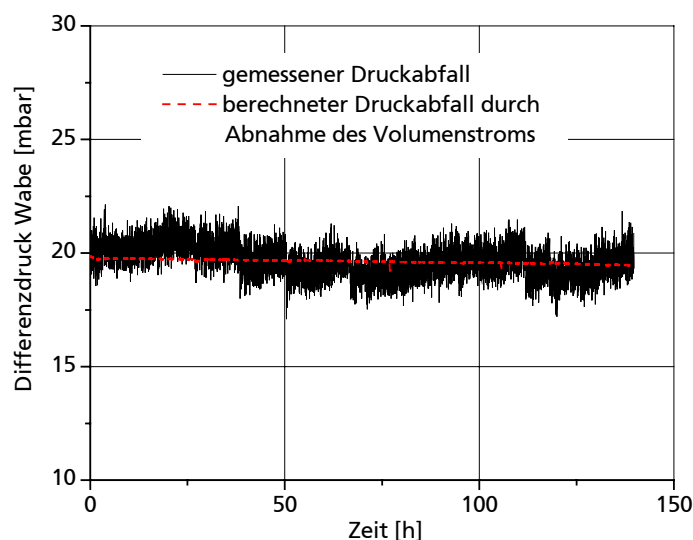


Abbildung 6-23: Gemessener Differenzdruck an der Wabe: Katalysator von Hersteller A 400 cpsi

Abbildung 6-24 zeigt pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Kondensats während der Langzeitmessung. Zu Beginn der Messung wurde der Sensor mit deionisiertem Wasser gespült (pH-Wert = 6 und elektrische Leitfähigkeit 30 μS). Während der autothermen Reformierung entstehen frei bewegliche Protonen H^+ , daher sinkt der pH-Wert auf ca. 5 ab. Die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit kann ebenfalls auf die Zunahme der Protonen im Kondensat zurückgeführt werden.

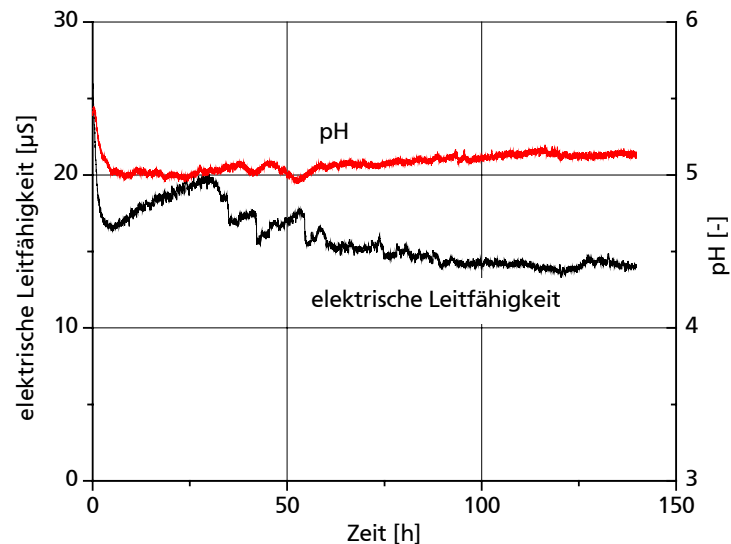


Abbildung 6-24: pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Kondensats während des Langzeitversuchs: Katalysator von Hersteller A 400 cpsi

Um die Vorgänge während der ersten Stunden der Langzeitversuche näher zu beleuchten, zeigt Abbildung 6-25 die Gaszusammensetzung gemessen mit GC und Online Gasanalyse feiner aufgelöst. Man erkennt das Einschwingen der CO Konzentration aufgrund der sich einschwingenden Mischkammertemperatur, die durch einen PID-Regler eingestellt wird. Der H_2 -Anteil nimmt zu Beginn der Messung merklich ab, wobei CH_4 zunimmt. Eine Zunahme der höheren Kohlenwasserstoffe kann nicht beobachtet werden.

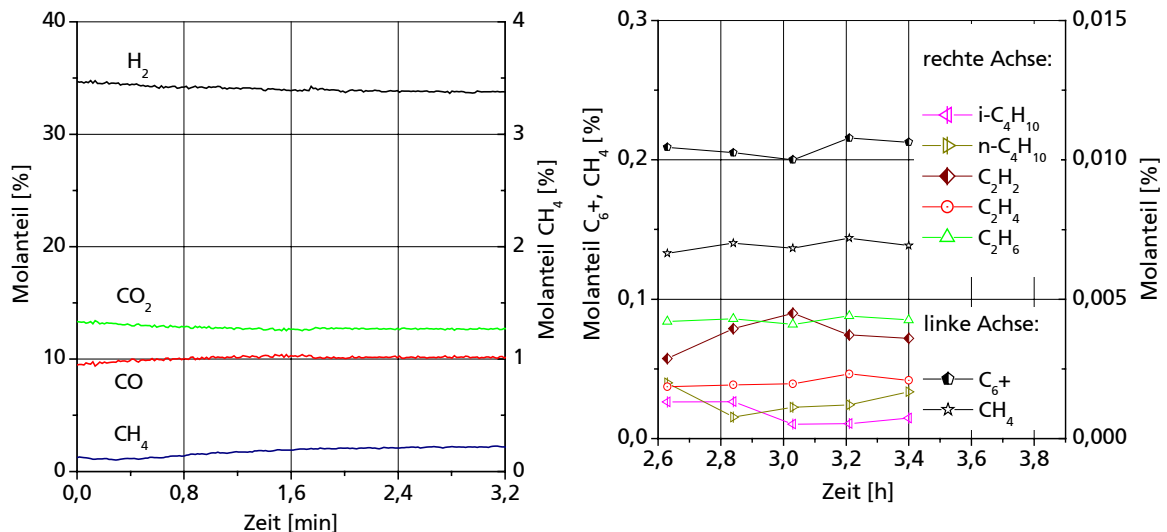


Abbildung 6-25: Molare Gaszusammensetzung zu Beginn der Messung mit dem Katalysator von Hersteller A 400 cpsi, links gemessen mit der Online Gasanalyse, rechts gemessen mit dem Gaschromatographen

Die bereits erwähnte Berechnung des Maximalfehlers ist in Abbildung 6-26 für die Bestimmung des Volumenstroms aus der Bilanzierung aus N_2 dargestellt. Die ermittelte Abweichung beträgt $\pm 7\%$.

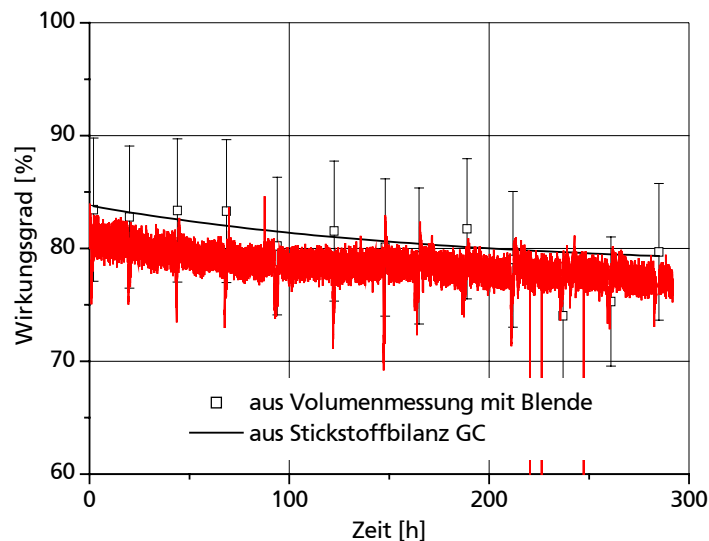


Abbildung 6-26: Abweichung des berechneten Reformerwirkungsgrades für die Volumenstrommessung mit der Blende und Ermittlung des Volumenstroms aus Stickstoffbilanz, Katalysator von Hersteller B 900 cpsi

6.1.4.2 Langzeitmessung bei hoher Eintrittstemperatur

Um Kohlenstoffbildung am Eintritt vor dem Katalysator zu vermeiden, fordert Pors [140] eine vollständige Verdampfung des Kraftstoffs und ideale Vermischung der Edukte in der Mischkammer.

Um den Einfluss der Mischkammertemperatur auf das Langzeitverhalten des Prozesses zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 6.1.4.1 durchgeführten Versuche bei höherer Eintrittstemperatur wiederholt.

Dazu wurde die Eintrittstemperatur in der Mischkammer durch Erhöhung der Brennerleistung auf ca. 420 °C geregelt. Das Kerosin wurde vor Eintritt in die Düse verdampft. Eine geringere Temperatur konnte aufgrund der Dimensionierung des Brenners nicht langfristig geregelt werden. Tabelle 6-5 zeigt die Parameter während des Versuches. Um eine Überhitzung der Wabe am Eintritt zu verhindern musste das Luftverhältnis auf einen Wert von $\lambda = 0,32$ reduziert werden. Es stellt sich so ein ähnliches Temperaturprofil ein wie bei der Messung aus Abschnitt 6.1.4.1.

Tabelle 6-5: Parameter während Langzeitversuchs mit hoher Eintrittstemperatur

Parameter	Wert
λ	0,32
S/C	1,75
GHSV	50000 h ⁻¹
Jet A-1 von Total Fina Elf Schwefelgehalt	1,2 ppmw
Druck im Reaktor	1,4 bar

Abbildung 6-27 zeigt die Temperaturverteilung in der Wabe. Aufgrund der sehr geringen Differenz der Temperatur am Eintritt im Zentrum der Wabe und am Rand ist auf eine sehr gleichförmige Vermischung der Edukte zu schließen. Die Differenz am Austritt ist auf die Wärmeverluste an die Rohrwendel des Verdampfers um den Reaktor zurückzuführen. Die Wärmeübertragung zwischen Reaktor und Verdampferwendel wird in Kapitel 6.3.3 näher untersucht. Die Mischkammertemperatur ist ebenfalls in Abbildung 6-27 dargestellt. Während der Versuchs liegt sie konstant bei 420 °C. Nach einer Messdauer von ca. 88 h war ein Neustart des Systems erforderlich. Dies hatte jedoch keine Auswirkungen auf die Gaszusammensetzung und den Volumenstrom bei Fortsetzung der Messung.

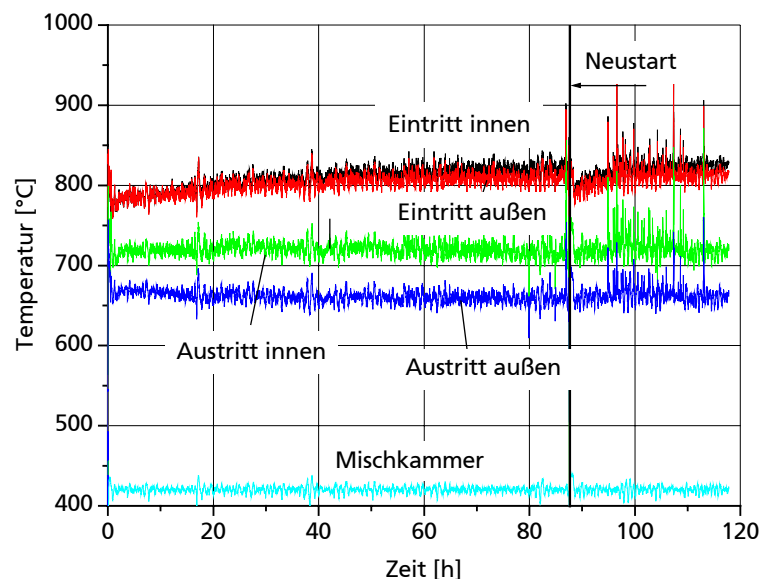


Abbildung 6-27: Temperaturprofil in der Wabe und der Mischkammer, Hersteller B 900 cpsi, $S/C = 1,75$, $\lambda = 0,32$ GHSV = 50000 h^{-1}

Abbildung 6-28 zeigt die Gaszusammensetzung während der Versuchsdauer. Der Molanteil Wasserstoff nimmt während der ersten 100 h um 1,5 mol % ab, bei dem Langzeitversuch mit der Eintrittstemperatur von 175°C betrug die Abnahme 2,5 mol % in den ersten 100 h.

Cheekatamarla [136] untersucht im zweiten Teil seiner Veröffentlichung die Mechanismen der Katalysatoralterung bei der autothermen Reformierung von synthetischem Diesel und JP8. JP8 weist einen Schwefelgehalt von ca. 1000 ppmw auf, der synthetische Diesel ist nahezu schwefelfrei [128]. Als Katalysator verwendet er Pt-CeO₂.

Die verwendeten Analysemethoden sind:

- BET-Messung: Bestimmung der Katalysatoroberfläche,
- TPR und TPD: Temperature programmed reduction bzw. desorption,
- XPS Studien und
- Röntgenbeugungsanalyse.

Die BET-Analyse zeigte eine Abnahme der Katalysatoroberfläche während der Reformierung von synthetischem Diesel bei einer Eintrittstemperatur von 400°C von $68 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $33,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Katalysatoroberfläche nach der ATR von JP8 wird mit $10,2 \text{ m}^2/\text{g}$ angegeben. Bei allen Katalysatorproben außer der unbenutzten, wurden mit Hilfe der XPS-Studie Kohlenstoffablagerungen festgestellt. Bei der Verwendung von schwefelhaltigem Kraftstoff wurde mehr Kohlenstoff nachgewiesen als bei der Verwendung von schwefelfreiem Diesel.

Es ist bekannt, dass bei CeO₂ enthaltenden Katalysatoren der gespeicherte Sauerstoff mit CO oder CH₄ an der Pt Oberfläche reagiert [141]. Cheekatamarla weist mit Hilfe der temperaturabhängigen Reduktion (TPR) nach, dass CeO₂ im schwefelvergifteten Katalysator in einer geringeren Oxidationsstufe vorkommt [136].

Ob die Abnahme der Aktivität des Katalysators für die Wassergas-Shift-Reaktion oder eine Teilnahme des CeO₂ an der Gesamtreaktion verantwortlich ist für die zeitliche Änderung der Gaszusammensetzung, kann aufgrund der Datenbasis nicht abschließend geklärt werden.

Zur Regenerierung eines mit Schwefel vergifteten Katalysators schlägt Cheekatamarla eine 30-minütige Reduktion bei 800°C in 20 % H₂ vor. Er weist nach, dass ein mit Schwefel vergifteter Katalysator auf diese Weise vollständig regeneriert werden kann.

Abbildung 6-28 zeigt eine gute Übereinstimmung der Messung der Gaszusammensetzung mit der Online Gasanalyse und dem Gaschromatographen. Die Messungen mit dem GC sind als

einzelne Punkte eingetragen. Die Abnahme des CH_4 -Anteils zu Beginn der Messung kann mit der Zunahme der Reaktortemperatur begründet werden. Da die Methanisierungsreaktionen, Gleichungen (2.8) und (2.9), exotherme Reaktionen sind, laufen sie bevorzugt bei niedrigen Temperaturen ab.

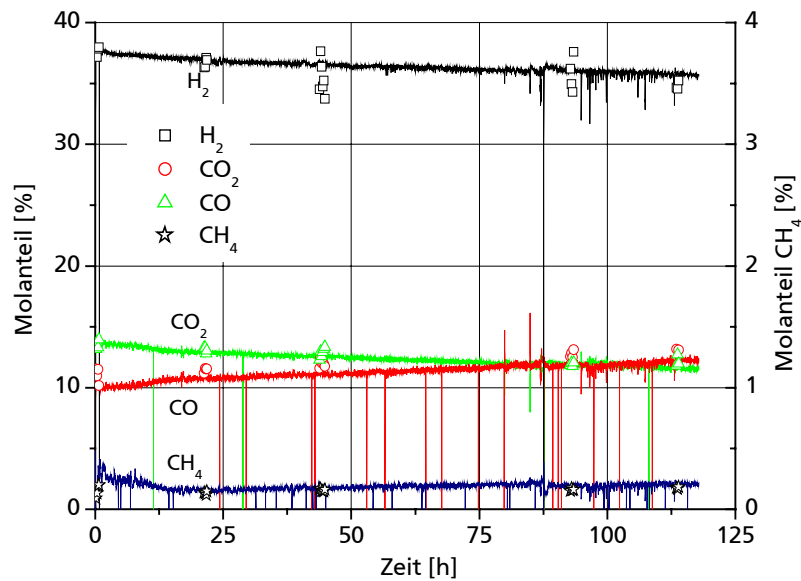


Abbildung 6-28: Gaszusammensetzung trocken, gemessen mit Online-Gasanalyse und Gaschromatograph, Hersteller B 900 cpsi, Mischkammertemperatur 420 °C

Abbildung 6-29 zeigt die Gaszusammensetzung, gemessen mit dem Gaschromatographen. Wasser kann hier als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, und ist als Dreieck dargestellt. Der Molanteil an Wasser ist über der Messzeit konstant.

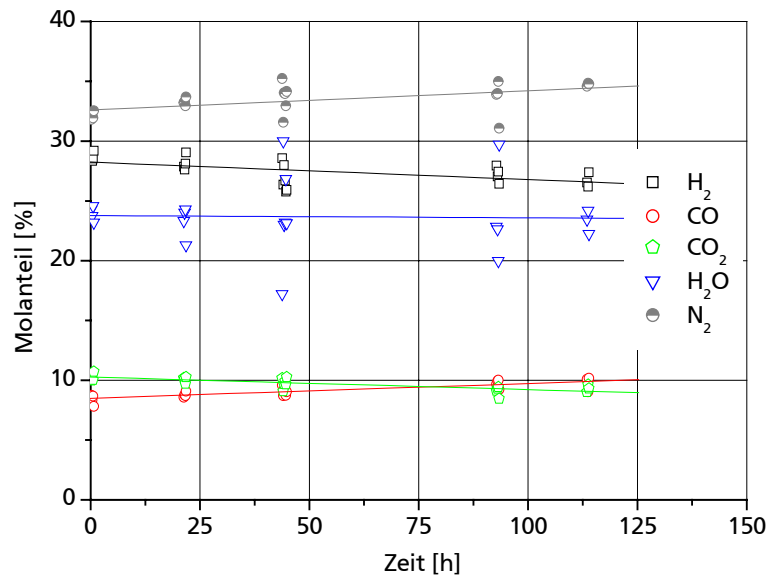


Abbildung 6-29: Gaszusammensetzung mit Wasser, gemessen mit GC, Mischkammertemperatur 420 °C

Abbildung 6-30 zeigt den Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen im Produktgas, gemessen mit dem Gaschromatographen. Der Verlauf des Anteils der höheren Kohlenwasserstoffe C_6+ ist dem in Abbildung 6-22 dargestellten sehr ähnlich. I-Butan und n-Butan konnten bei der Messung mit hoher Eintrittstemperatur nicht nachgewiesen werden. Der Anteil an C_2H_2 und C_2H_4 unterscheidet sich nur sehr wenig von dem bei der Messung mit geringerer Eintrittstemperatur. Die Analyse der einzelnen Messungen mit dem GC wurden fünf mal wiederholt, in Abbildung 6-29 und Abbildung 6-30 sind alle Messpunkte dargestellt. Man erkennt deutlich die Streuung der einzelnen Messwerte. Die Standardabweichung ist bei H_2O und C_6+ besonders hoch. Dies sind Stoffe, die an kalten Stellen (Ventile, Verzweigungen mit großer thermischer Masse) auskondensieren können, bzw. dann von der Gasströmung wieder mitgerissen werden. Der Einfluss der Streuung der Messung wird in einer Fehlerbetrachtung in Anhang 8.1 untersucht und diskutiert.

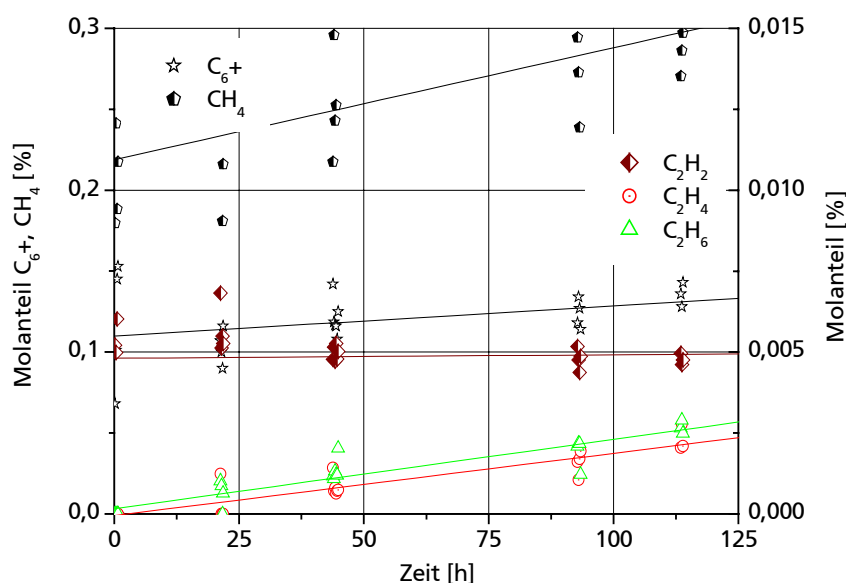


Abbildung 6-30: Molare Konzentration höherer Kohlenwasserstoffe, Mischkammertemperatur 420 °C

6.1.4.3 Wasseranalyse

Während der Langzeitmessungen wurde täglich eine Kondensatprobe genommen. Diese wurde aufbereitet und in einem externen Labor mit einem Gaschromatographen mit Massenspektrometer als Detektor (LC MS) von Varian analysiert. Die Aufbereitung erfolgte gemäß DIN EN ISO 9377 [142]: Zunächst wird das Kondensat eingewogen und mit 50 ml Hexan verdünnt. Zur Aufhebung der Phasentrennung wird $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ zugegeben. Diese Lösung wird mit Wasser verdünnt und ca. 30 min mit einem Magnetrührer gerührt. Danach wird die organische Phase entnommen und in eine clean-up Säule überführt. Eine clean-up Säule ist eine Glassäule die mit 2 g Florisil (Handelsname für künstliche, überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilikat bestehende Kiesel Erde) und 2 g Natriumsulfat gefüllt ist. Florisil dient der Entfernung polarer Bestandteile der Probe, die bei der Bestimmung mit dem Gaschromatographen stören können. Als Extraktionsmittel dient Hexan. Die extrahierte Probe wird mit Hexan auf genau 100 ml aufgefüllt. Dann werden ca. 0,5 ml entnommen und in ein Probefläschchen zur Analyse im GC gegeben.

Eines der Analyseergebnisse ist in Abbildung 6-31 dargestellt. Der Großteil der identifizierten Kohlenwasserstoffe gehören zur Gruppe der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe und konnten nicht näher aufgetrennt werden. Der Anteil der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) im Kondensat beträgt 0,1 Gew. %.

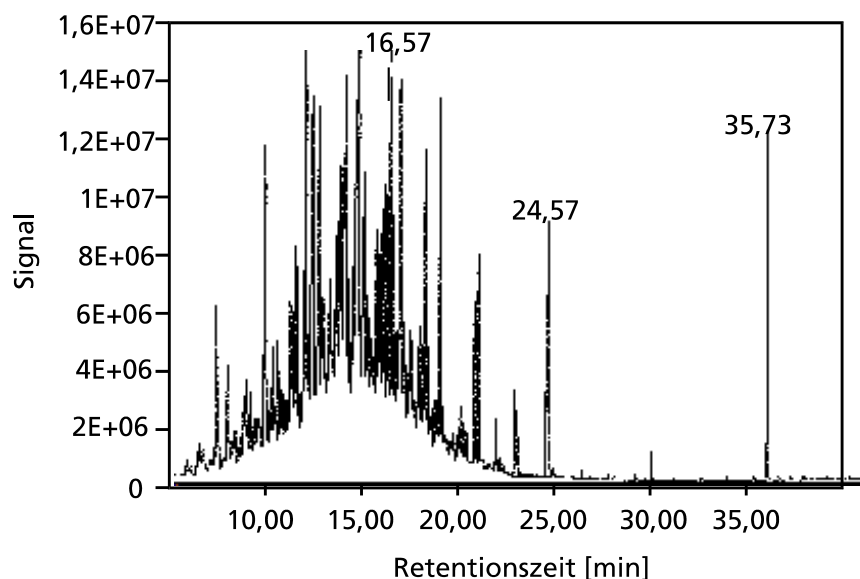


Abbildung 6-31: Headspace GC/MS Screening, Analyseergebnisse Kondensat

Eine Liste der identifizierten Stoffe ist in Tabelle 6-6 dargestellt. Bei Phthalsäurealkylester handelt es sich um einen Weichmacher, der vermutlich aus Dichtungen oder Schläuchen herausgelöst wird.

Tabelle 6-6: Identifizierte Kohlenwasserstoff im Kondensat

Peak Nr.	RT [min]	Molmasse	Substanz	CAS-Nr.	rel. Fläche [%]
1	16,5		aliph. und aromat. Kohlenwasserstoffe		96,71
2	24,6	213 g/mol	N-butyl-Benzolsulfonamid	3622-84-2	2,06
3	29,8	202,1 g/mol	PAK der Masse 202	206-44-0	0,1
4	35,7		Phthalsäurealkylester (Weichmacher)		1,13

Die Gesamtkonzentration der Kohlenwasserstoffe im Kondensat wurde mit 2500 mg/l ermittelt, das entspricht 2,5 mg/l polyzyklischen Aromaten. Die Trinkwasserverordnung in ihrer Novellierung aus dem Jahr 2001 [143] schreibt einen Grenzwert für den Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen von 0,0001 mg/l und für Benzol von 0,001 mg/l vor. Ein Großteil der im Kondensat enthaltenen Kohlenwasserstoffe werden intern in der nachgeschalteten SOFC reformiert. Es wurden Wasserproben bei den kombinierten Versuchen (Reformer und SOFC) entnommen, eine Analyse war aus zeitlichen Gründen nicht möglich. Jedoch war visuell keine organische Phase mehr zu erkennen und auch der Geruch aromatischer Kohlenwasserstoffe konnte nicht mehr wahrgenommen werden. Dennoch muss eine Nutzung des Kondensats als Trinkwasser an Bord von Verkehrsflugzeugen kritisch beurteilt werden. Die Reinigung bzw. Aufbereitung des Kondensats an Bord wird wegen des apparativen Aufwands kaum durchgeführt werden. Es spricht allerdings nichts gegen die Rückspeisung in der autothermen Reformer.

6.1.5 Unterdruckmessungen an der 1 kW-Anlage

Bei Ausfall der Bedruckung während des Betriebs des Reformer-Brennstoffzellensystems im Flug kann der Druck im Reformer sprunghaft abfallen. Für die Störfallanalyse ist es von Bedeutung den Einfluss des Drucksprungs auf Temperatur und Gaszusammensetzung im Reformer zu untersuchen. Daher wurde die 1-kW-Anlage so modifiziert, dass eine Vakuumpumpe am Austritt des Kondensators angeschlossen wurde. Die Online-Gasanalyse und der Gaschromatograph wurden mit dem Austritt der Vakuumpumpe verbunden. Es handelt sich um eine regelbare Membranvakuumpumpe der Firma Ilmvac. Der Regelbereich

der Vakuumpumpe liegt bei einer Raumgeschwindigkeit von $\text{GHSV} = 40000 \text{ h}^{-1}$ bei 0,45 – 1 bar (abs.). Die geringere Raumgeschwindigkeit (bezogen auf Normbedingungen) wurde gewählt, um im gesamten Bereich von S/C und λ auf einen Wert von 0,5 bar evakuieren zu können.

Das S/C -Verhältnis und λ wurden variiert. Zunächst wurde jede Messung bei Normaldruck durchgeführt, dann wurde die Pumpe zugeschaltet. Der Volumenstrom Reformat wurde aus der Stickstoffbilanz berechnet. Die Messung des Drucks erfolgte direkt am Reaktor, die Werte wurden über die Datenerfassung gespeichert

Abbildung 6-32 zeigt den Molanteil an Methan und Ethen im Produktgas für ein S/C -Verhältnis von $S/C = 1,75$ und $S/C = 2,00$. Bei Methan sieht man aufgrund der molzahlverändernden Reaktion einen deutlichen Effekt des Reaktordrucks auf den Molanteil im Reformat.

Es kommt durch die schlagartige Absenkung des Drucks zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts. Nach dem „Le Chatelier Prinzip“ oder „Prinzip des kleinsten Zwanges“ reagiert ein System auf eine Druckabsenkung mit der vermehrten Bildung der Stoffe, die das größere Volumen einnehmen [56]. Hier bedeutet das die Verschiebung des Gleichgewichts der Methanisierungsreaktion, Gleichung (2.8) und Gleichung (2.9), auf die Seite des Wasserstoffs.

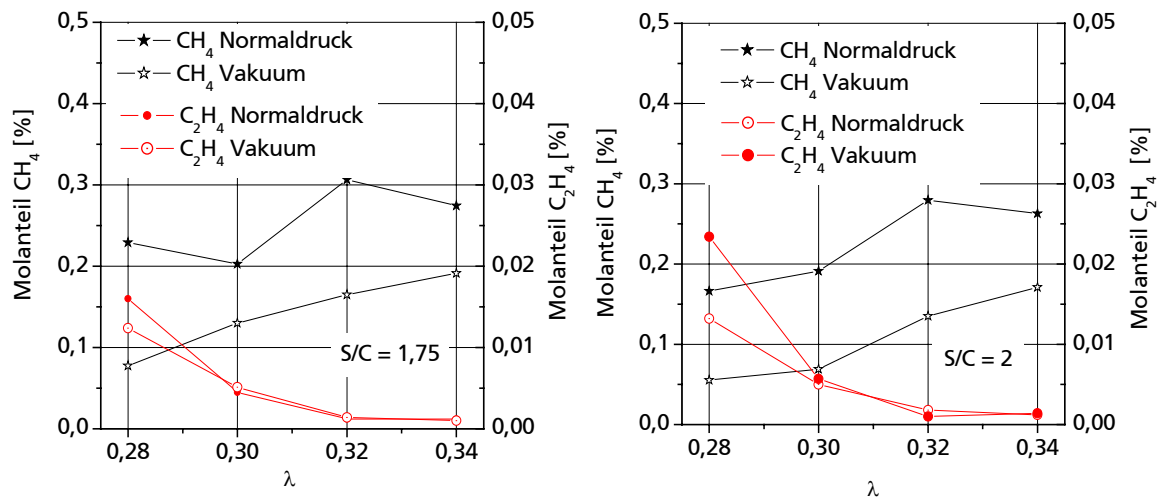


Abbildung 6-32: Molanteil (trocken) der höheren Kohlenwasserstoffe bei Umgebungsdruck und Unterdruck (0,5 bar abs) für ein S/C -Verhältnis von $S/C = 1,75$ (links) und $S/C = 2,00$, $\text{GHSV} = 40000 \text{ h}^{-1}$

Der zweite beobachtete Effekt ist der bei Unterdruck ansteigende Molanteil an CO und der geringere Anteil an CO_2 und H_2 im Produktgas. Bei der Wassergas-Shift-Reaktion sind die stöchiometrischen Faktoren auf der Seite der Edukte und der Produkte gleich. D.h. es liegt keine molzahlverändernde Reaktion vor. Die Änderung des Drucks hat, wie Abbildung 6-33 zeigt, keinen Einfluss auf die Temperatur im Katalysator. Somit kann es bei Unterdruck nur aufgrund der Kinetik der Wassergas-Shift-Reaktion zu einer Zunahme des Molanteils CO und einer Abnahme des Molanteils CO_2 und H_2 kommen.

Abbildung 6-33 zeigt die Gaszusammensetzung im Produktgas bei Normaldruck und bei Unterdruck für ein S/C -Verhältnis $S/C = 1,75$ und $S/C = 2,00$ in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ . Die gefüllten Symbole stellen den Reaktordruck von 1 bar dar, die offenen Symbole bilden die Messungen im Vakuumbereich ab. Aufgrund der vermehrten Zugabe von Luft nimmt der Anteil an N_2 und CO_2 mit steigendem Luftverhältnis zu. Hier überlagern sich zwei Effekte: zum einen Verringerung der Molanteile CO und H_2 durch Zunahme von CO_2 und N_2 sowie Verschiebung des Shift-Gleichgewichts auf die Seite des CO infolge des Temperaturanstiegs mit steigendem λ . Für das S/C -Verhältnis von $S/C = 1,75$ resultiert dies in einer Abnahme des Anteils H_2 und nahezu konstantem Molanteil von CO. Bei $S/C = 2,00$ kommt es zu einer weiteren Verschiebung des Shift-Gleichgewichts auf die Seite

des Wasserstoffs durch den höheren Wassergehalt und somit steigendem H_2 und sinkendem CO-Molanteil im Produktgas.

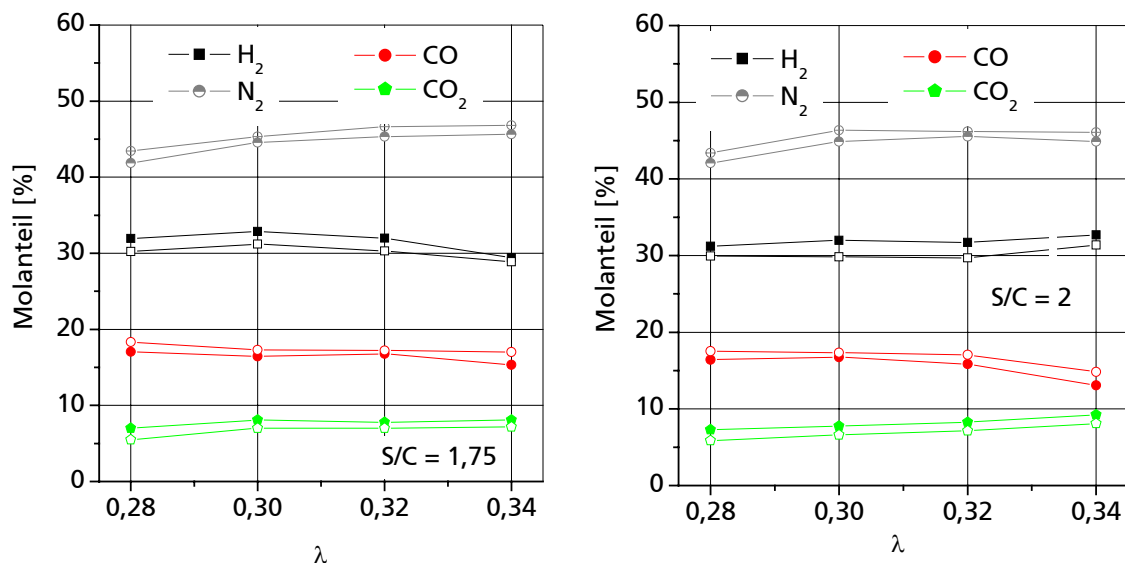


Abbildung 6-33: Molanteil H_2 , CO , CO_2 und N_2 (trocken) bei Umgebungsdruck und Unterdruck (0,5 bar abs) für ein S/C -Verhältnis von $S/C = 1,75$ (links) und $S/C = 2$ (rechts), $GHSV = 40000 \text{ h}^{-1}$

Der Temperaturverlauf bei Druckänderung ist in Abbildung 6-34 und Abbildung 6-35 über der Zeitachse für verschiedene S/C -Verhältnisse und λ dargestellt. Es kommt zu Temperaturpeaks von ca. $\Delta T = 70 \text{ K}$ bei Druckanstieg. Die spontane Druckverringerung bildet sich im Temperaturverlauf nicht ab. Das starke Pulsieren der Temperatur im Reaktor ist auf die Regelung der Wasserdosierung zurückzuführen.

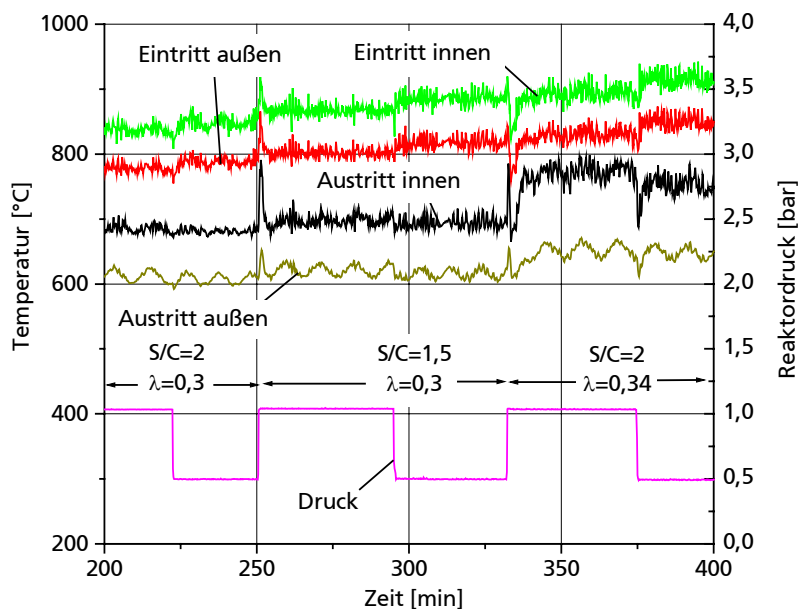


Abbildung 6-34: Einfluss des Reaktordrucks auf die Temperaturen im Katalysator und der Mischkammer. Temperaturen und im Katalysator, $GHSV = 40000 \text{ h}^{-1}$

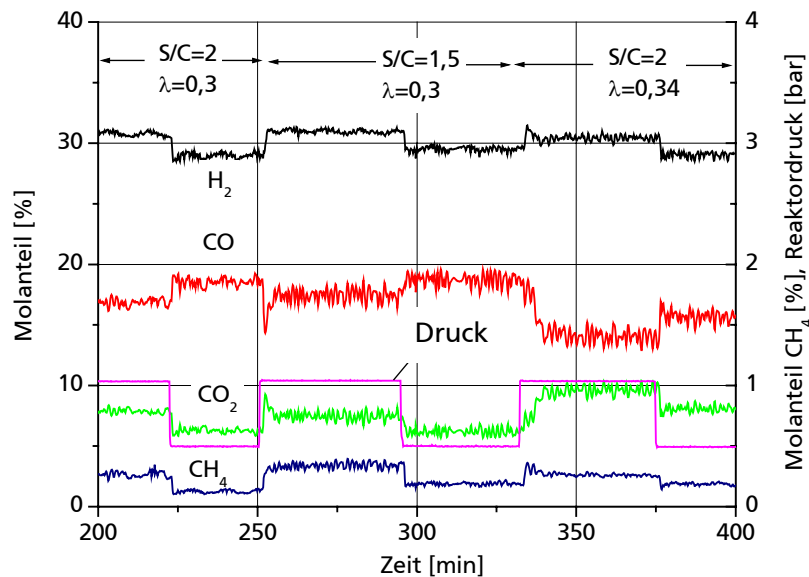


Abbildung 6-35: Einfluss des Reaktordrucks auf die Gaszusammensetzung, GHSV = 40000 h⁻¹

Der resultierende Wirkungsgrad, berechnet nach Gleichung (2.16), und der chemische Umsatz, berechnet nach Gleichung (2.17), in Abhängigkeit des Luftverhältnisses λ bei Normal- und bei Unterdruck ist in Abbildung 6-36 dargestellt. Im Bereich niedriger Luftverhältnisse findet ein geringerer Umsatz statt. Durch Erhöhung des Luftverhältnisses steigt der Umsatz an, jedoch nicht auf 100 %, da der Katalysator durch vorhergehende Messungen bereits an Aktivität verloren hat.

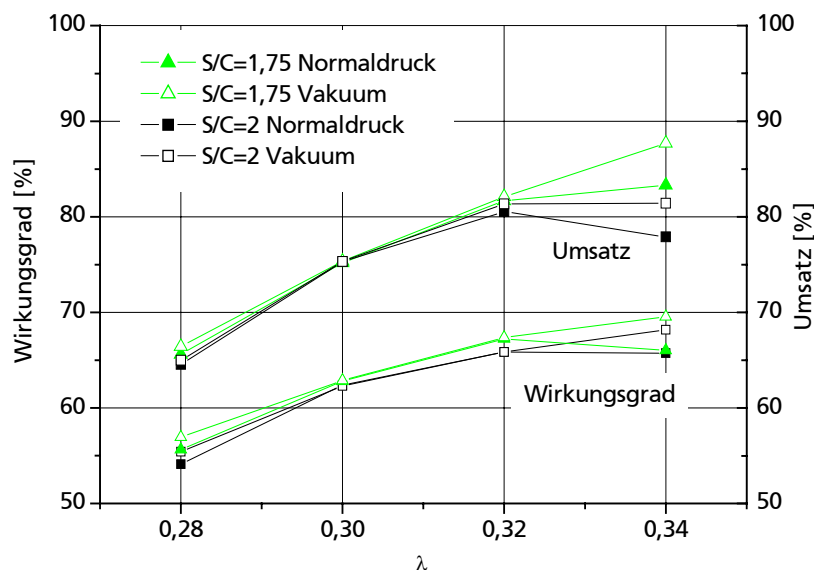


Abbildung 6-36: Vergleich des Reformierwirkungsgrads und des chemischen Umsatzes bei Umgebungsdruck und Unterdruck (0,5 bar abs), GHSV = 40000 h⁻¹

Bei hohem Luftverhältnis kommt es aufgrund der beschriebenen Effekte zu einem höheren Umsatz bei $S/C = 1,75$ und $p = 0,5$ bar:

- Höherer Wirkungsgrad durch steigenden CO-Anteil, aufgrund Kinetik der Wassergas-Shift-Reaktion, Heizwert des CO ist höher.
- Geringerer Molanteil von CH₄, aufgrund „Le Chatelier Prinzip“.
- Verschiebung des Shiftgleichgewichts durch Variation von S/C und Temperatur.

Bei kleinem Luftverhältnis λ wirkt sich der Unterdruck über das „Le Chatelier Prinzip“ nur geringfügig aus. Jedoch führt der Unterdruck zu einer Verbesserung des Umsatzes.

6.1.6 Betrieb des Reformers unter dynamischen Lastwechseln

In der Literatur wird die dynamische Betriebsweise eines autothermen Reformers bei schnellen Lastwechseln als entscheidender Vorteil genannt. Bei einem allothermen Reformer liegt eine Limitierung aufgrund des langsamen Wärmetransports vor. Beim autothermen Reformer wird die Wärme im Reaktor bereitgestellt. Während eines Lastwechsels muss die Eduktzusammensetzung und -durchmischung genauso definiert erfolgen wie während des stationären Betriebs, um Temperaturpeaks oder Rußbildung zu vermeiden.

Abbildung 6-37 zeigt den Temperaturverlauf im Katalysator bei sprunghafter Änderung der Reformerleistung von 3400 W auf 2380 W und umgekehrt (basierend auf dem unteren Heizwert von Jet A-1). Aufgrund der unterschiedlichen Fördercharakteristik bei den Eduktströme Wasser, Kerosin und Luft kommt es bei der Leistungsreduzierung zu einer Temperaturabnahme im Reaktor, d.h. es wird temporär mit einem geringeren Luftverhältnis reformiert. Bei der Zunahme der Leistung ist der Effekt gegenläufig, und es kommt aufgrund der schneller ansprechenden Massenflussregler, die die Luftzufuhr zum Reformer regeln, zu einem temporär höheren Luftverhältnis und damit einem Temperaturpeak in der Wabe. Diese Übertemperatur führt zu Versinterung der aktiven Metalle und des washcoats und kann die Abnahme der Aktivität des Katalysators bewirken.

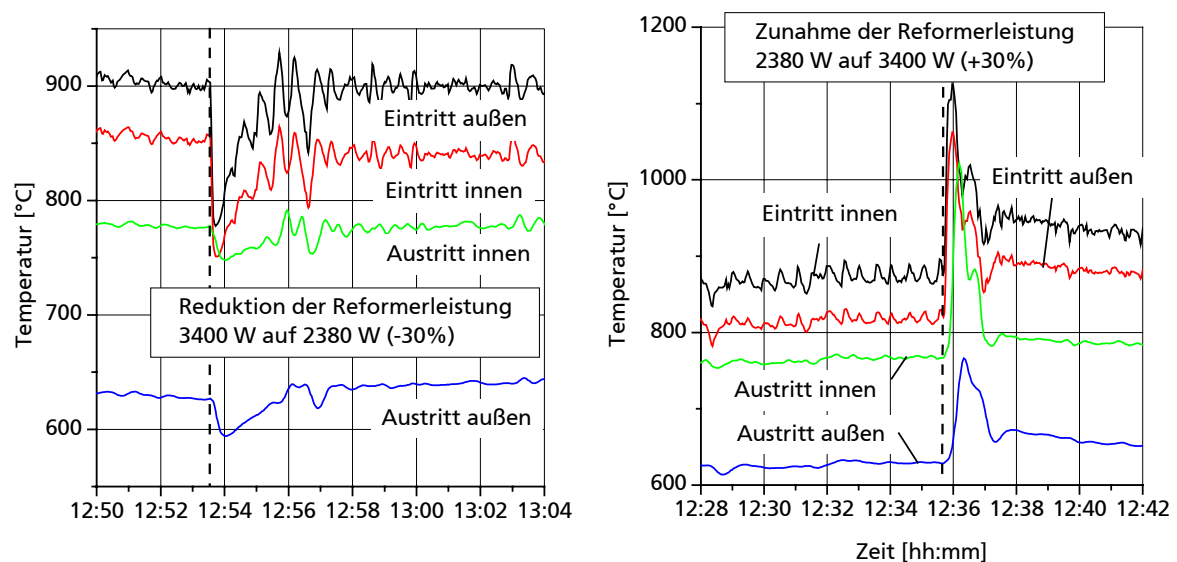


Abbildung 6-37: Temperaturverlauf bei sprunghafter Änderung der Reformerleistung (links Reduktion, rechts Zunahme) bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,75$ und $\lambda = 0,32$

Um diesem Effekt bei Laständerungen zu umgehen, wurde mit Hilfe eines in Labview programmierten PID-Reglers die Temperatur durch Variation des Luftvolumenstroms im Reaktor auf einen konstanten Vorgabewert geregelt. Abbildung 6-38 zeigt die Ergebnisse der Messung mit Temperaturregelung.

Der Einbruch der Reaktortemperatur bei der Leistungsreduktion kann geringfügig abgepuffert werden durch die Temperaturregelung. Der starke Temperaturpeak bei der Leistungssteigerung jedoch verschwindet. Sollten zukünftige Reformieranlagen dynamisch betrieben werden, ist es nötig, die einzelnen Komponenten durch einen geeigneten regelungstechnischen Algorithmus aufeinander abzustimmen.

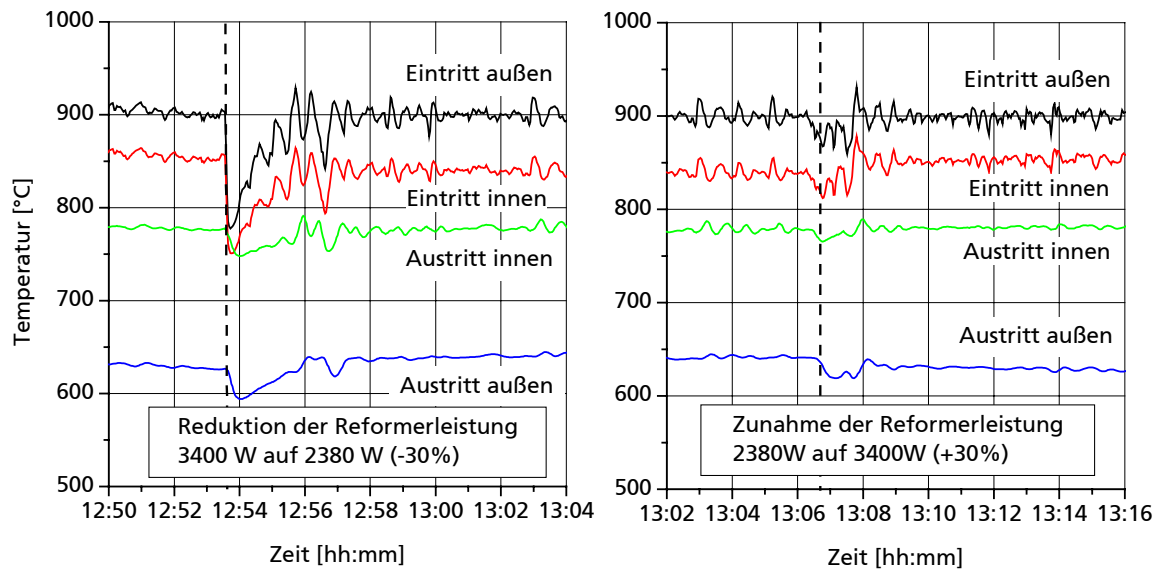


Abbildung 6-38: Temperaturverlauf bei sprunghafter Änderung der Reformerleistung (links Reduktion, rechts Zunahme) bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,75$ und $\lambda = \text{variabel}$

Der Einfluss der Leistungsänderung auf den Volumenstrom des Reformats, die Gaszusammensetzung und schließlich die elektrische Leistung der SOFC und die Gaszusammensetzung am Austritt der Anode ist in Kapitel 6.3.4 beschrieben.

Aufgrund des höheren Eduktvolumenstroms bei höherer Leistung ergibt sich eine größere Raumgeschwindigkeit im Katalysator. Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Gaszusammensetzung ist in Kapitel 6.1.2 und 6.1.3 näher beschrieben.

6.1.7 Gaszusammensetzung unter CPOX-Bedingungen

In einem weiteren Versuch wurde der 1 kW-Reformer ohne Zugabe von Wasser unter CPOX-Bedingungen mit dem gleichen Katalysator betrieben, wie in Kapitel 6.1.4.2 beschrieben. Die Gaszusammensetzung wurde mit dem Gaschromatographen gemessen. Abbildung 6-39 zeigt die Gaszusammensetzung mit Wasser.

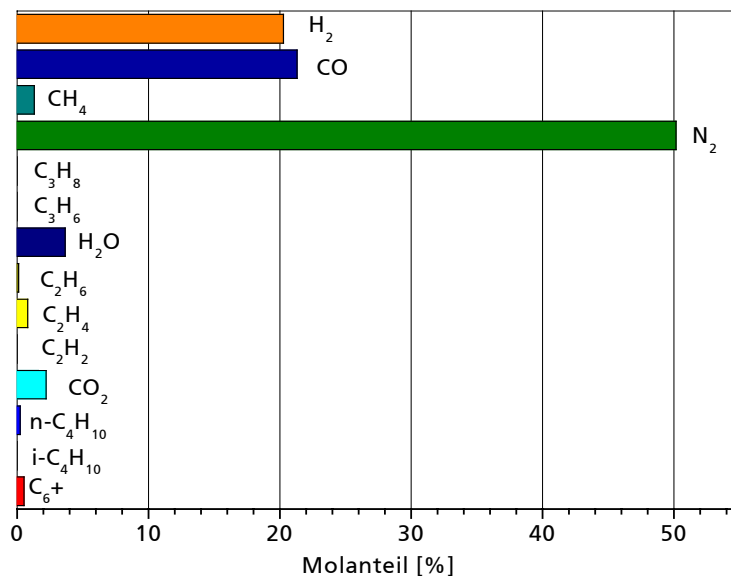


Abbildung 6-39: Gaszusammensetzung unter CPOX-Bedingungen bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,3$ mit einem Katalysator von Hersteller B, 900 cps

Der aus der Stickstoffbilanz berechnete Wirkungsgrad bei dieser Messung beträgt 58,3 %, bei einem Umsatz von ca. 76 % (Definition Umsatz nach Gleichung (2.17)). Die Leistung betrug 3000 W (basierend auf dem unteren Heizwert von Jet A-1) bei einer Raumgeschwindigkeit von 26274 h^{-1} .

Bemerkenswert ist der in etwa verdoppelte Anteil an CH_4 und höheren Kohlenwasserstoffen C_6+ sowie der deutlich höhere Anteil an CO im Produktgas. Aufgrund von Wassermangel läuft die Shiftreaktion (siehe Gleichung (2.7)) nur sehr gering ab. Nachdem der Katalysator ausgebaut war, konnte Rußablagerung in den Kanälen festgestellt werden.

6.2 Ergebnisse der Versuche zur Entschwefelung von Jet A-1

6.2.1 Hydrierende Entschwefelung (HDS)

Die Versuche zur hydrierenden Entschwefelung wurden mit einem separaten Versuchsaufbau durchgeführt (vgl. Abbildung 4-3 grauer Kasten und Beschreibung der Durchführung). Zur Regulierung des Drucks wurde ein Druckhalteventil der Firma tescom verwendet [144]. Für die in Abbildung 6-40 dargestellte Messung wurde der Partialdruck des Wasserstoffs bei konstanten Parametern wie Druck, Temperatur und des Volumenstroms Kerosin variiert. Das entschwefelte Kerosin wurde kondensiert. Die Analyse des Schwefelgehalts erfolgte mit einem ICP-OES (Jobin Yvon) in einem externen Labor. Zur Durchführung wurde Kerosin Jet A-1 vom Flugplatz Freiburg (vgl. Abschnitt 2.2.2.2) verwendet. Das Behältervolumen des Entschwefelungsreaktors wie auch des ZnO-Reaktors betrug 1 l. Abbildung 6-40 zeigt das Ergebnis der Messung.

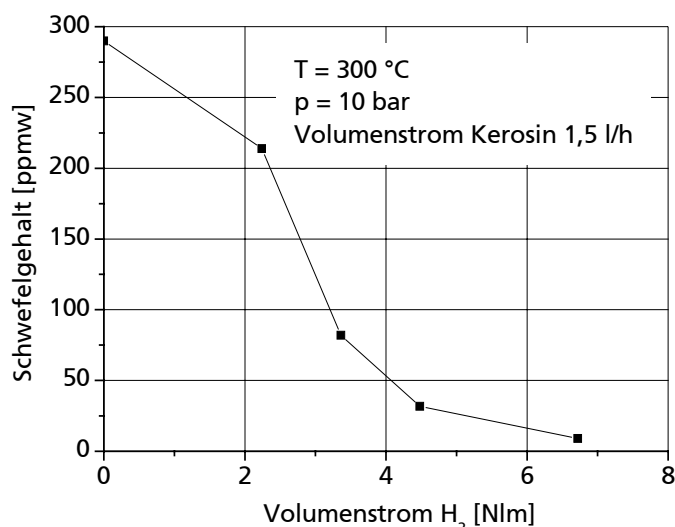


Abbildung 6-40: Schwefelgehalt der kondensierten Kerosinprobe in Abhängigkeit des Wasserstoff-Volumenstroms

Je höher der Partialdruck von Wasserstoff, desto geringer ist der Schwefelgehalt. Um die für Brennstoffzellenanwendungen geforderten maximal 10 ppmw S [32] zu erzielen, ist ein Volumenstrom von mindestens 5 NI/min reinem Wasserstoff pro 1 l/h Kerosin erforderlich.

Tawara untersucht die hydrierende Entschwefelung von Kerosin JIS No.1 zur Versorgung einer PAFC für stationäre Anwendungen [145] in der Leistungsklasse von 200 kW. JIS No.1 enthält 40-90 ppmw Schwefel. Den zur hydrierenden Entschwefelung benötigten Wasserstoff plant er aus dem Brennstoffzellensystem abzuzweigen. Die Wasserstoffherzeugung erfolgt mit einem Dampfreformer, zur Rückführung steht also ein Gasgemisch, bestehend aus 75 % H_2 und 25 % CO_2 zur Verfügung. Für ein 200 kW System beträgt der Volumenstrom Kerosin 53,9 l/h. Um H_2S für einen Zeitraum von einem Jahr zu entfernen, berechnet Tawara eine ZnO-Masse von 145 kg (bei 36 mol-% S Aufnahme) oder ein Volumen von 150 l bis 200 l. Das Volumen der Entschwefelung ist nach seiner Aussage ungefähr ein Drittel bis ein Zehntel so groß wie der ZnO Reaktor.

Mit einem konventionellen Co-Mo/Al₂O₃-Katalysator erreicht Tawara S-Gehalte von zwischen 11,54 und 21,3 ppmw bei folgenden Versuchsparametern:

- LHSV Kerosin 3 h⁻¹
- Reaktordruck 9,3 bar
- Temperatur 360 °C
- H₂/CO₂ 75/25 %
- Schwefelgehalt des Kerosin JIS No.1 40 – 90 ppmw

Tawara untersucht außerdem einen Ni-Mo/Al₂O₃-Katalysator zur hydrierenden Entschwefelung und stellt eine in etwa doppelte Aktivität im Vergleich zum konventionellen Entschwefelungskatalysator fest. Bei einem Katalysatorvolumen von 67 l Ni-Mo/Al₂O₃ wird der angestrebte Wert von 0,1 ppmw S im Kerosin selbst bei Verwendung von H₂/CO₂ 75/25 % erreicht. In einem zweiten Teil seiner Arbeit beschäftigt sich Tawara erfolgreich mit der Regenerierung des Katalysators in einem H₂ Strom bei 330 °C [146]. Ein sich selbst regenerierender Ni-Katalysator auf ZnO wird ebenso untersucht und erfolgreich getestet.

6.2.2 Adsorbens (SARS)

Abbildung 6-41 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung der adsorptiven Entschwefelung mit einer Nickel/Nickelmonoxid Mischung. Der Durchbruch erfolgt bei einem Volumenstrom von 2,0 l/h Kerosin pro l Adsorbensvolumen. Song [31] nennt 15 g Kraftstoff /g Adsorbens als Durchbruch bei 60 °C und Verwendung eines Übergangsmetalloxids als Träger. Zur Entschwefelung von JP-8 für Brennstoffzellenanwendungen sieht er das größte Potential für die Anwendung der adsorptiven Entschwefelung.

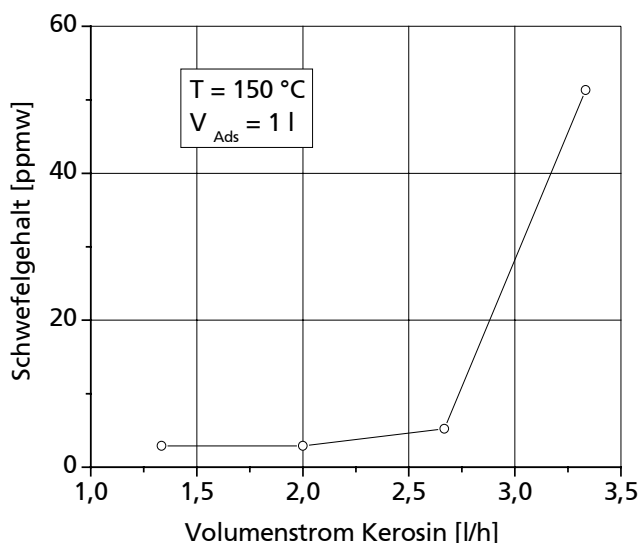


Abbildung 6-41: Schwefelgehalt des Kerosins in Abhängigkeit des Durchsatzes im Adsorbens in ppmw

Die Vorteile der adsorptiven Entschwefelung sind:

- Entschwefelung bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur,
- keine Wasserstoffzufuhr erforderlich,
- geringerer resultierender Schwefelgehalt als bei hydrierender Entschwefelung und
- einfachere Systemtechnik.

Das in dieser Arbeit verwendete Adsorbens ist stark pyrophor, gesundheitsgefährdend und kann aufgrund seiner hohen Aktivität nicht regeneriert werden. Der weitere Nachteil liegt in der geringeren Aufnahmekapazität für Schwefel.

6.3 Kombination des Reformers mit der SOFC

Die SOFC ist der technisch am geringsten ausgereifte Brennstoffzellentyp. Es liegen in der Literatur wenig Erkenntnisse über Interaktionen des Reformers und der SOFC im Hinblick auf Brenngasausnutzung und Leistungsfähigkeit bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen vor. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Gaszusammensetzung des Synthesegases auf das elektrochemische Verhalten der SOFC gezeigt. Dabei wurde das S/C-Verhältnis des autothermen Reformers sowie die Art der Brenngase variiert. Als Brenngase standen reiner Wasserstoff, eine Mischung aus H_2 und N_2 (50/50) sowie echtes Reformat zur Verfügung. Ebenso wurde der Einfluss des Volumenstroms an Reformat sowie des Luftverhältnisses der SOFC auf die Stackleistung durch Messung von Strom/Spannungs-Kennlinien gezeigt.

Zur Messung der Strom/Spannungs-Kennlinien war der Reformerausgang über ein schutzbeheiztes Rohr mit der Anode der SOFC verbunden. Der in dieser Arbeit verwendete Stack bestand aus 14 Einzelzellen, von denen eine Zelle einen Kurzschluss hatte. Die Einzelzellen waren in Reihe geschaltet. Bei einer zweiten Zelle wurde nach einer Laufzeit von 140 h ein starker Einbruch der Spannung bis in den negativen Bereich festgestellt. Molinelli et al. [147] beschreiben einen vergleichbaren Spannungseinbruch eines Stacks bei Betrieb eines 6-Zellers. Sie sehen den Zusammenbruch der Spannung begründet in der Limitierung der Vorgänge an der Anode. Unterversorgte Zonen an der Anode werden inaktiv bzw. reoxidiert, was dazu führt, dass der beträchtliche Zellstrom auf die verbleibende Anodenoberfläche begrenzt wird. Dies führt zu starker Erwärmung und „hot spots“ bzw. Rissbildung in diesen Bereichen.

Im weiteren Verlauf der Messung wurde Wasser an der Kathode festgestellt, ein Indiz für Undichtigkeiten zwischen Kathode und Anode. Durch direkten Abbrand des Brenngases erhöht sich die Stacktemperatur. Es wurde daher im weiteren Verlauf der Messungen versucht, die Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode durch Erhöhung oder Verringerung des Luftvolumenstroms an der Kathode der SOFC minimal zu halten.

Da die negative Spannung mit Hilfe der Messdatenerfassung nicht aufgezeichnet werden konnte, wird sie in der Auswertung gleich Null gesetzt. Die verbleibenden Zellen des Stacks produzieren also eine höhere Leistung als in den Strom/Spannungs-Kennlinien dargestellt.

Die Durchführung der Brenngasvariation (Abbildung 6-42) erfolgte vor dem Einbruch der Spannung, alle folgenden Kennlinien wurden danach aufgenommen. Dadurch erklären sich die deutlich geringeren Leistungsdichten im Vergleich zur ersten Kennlinie.

6.3.1 Messung der U-I-Charakteristiken im Reformatbetrieb

Abbildung 6-42 zeigt die Strom/Spannungs-Kennlinien des SOFC-Stacks unter Verwendung verschiedener Brenngase. Der Volumenstrom des Reformats wurde aus der Stickstoffbilanz rückgerechnet (vgl. Gleichung (4.58) und (4.59)). Die Angabe des Brenngasvolumenstroms bezieht sich auf H_2 und CO. Der Gesamtvolumenstrom des trockenen Reformats beträgt 31 NI/min bei einer Zusammensetzung von 31,5 % H_2 , 17,2 % CO, 7,2 % CO_2 , 0,4 % CH_4 und 43,7 % N_2 . Zur Bestimmung der Gaszusammensetzung mit der Online-Gasanalyse wurde ein Teilstrom von 1 NI/min abgezweigt, welcher in der Auswertung vernachlässigt wurde.

Die Kennlinien wurden jeweils mit einem Luft-Volumenstrom von 42 NI/min als Oxidationsmittel gemessen. Das ergibt ein Luftverhältnis von $\lambda_{SOFC} = 0,63$ bei der Kennlinie mit reinem Wasserstoff, von $\lambda_{SOFC} = 1,26$ bei der Stickstoff/Wasserstoff-Mischung und von $\lambda_{SOFC} = 1,17$ bei Reformatbetrieb. Die Kennlinien wurden innerhalb von 6 h aufgenommen, sodass Alterungseffekte ausgeschlossen werden können. Die Ofentemperatur der SOFC betrug 800 °C, bei höheren Stromdichten wurde ein Temperatureffekt in der Brennstoffzelle beobachtet. Sie stieg bei allen Messungen auf ca. 830 °C und ging bei Entlastung der Zelle sofort zurück. Die bei Reformatbetrieb auftretenden Oszillationen sind auf Pulsen der Wasserdosierung des autothermen Reformers zurückzuführen.

Man erkennt deutlich die höhere offene Zellspannung (OCV – open cell voltage) beim Betrieb mit H_2 und H_2/N_2 -Gemisch. Aufgrund der Nernst-Gleichung ((2.25) und (2.26)) wirkt sich das im

Reformat enthaltene Wasser auf die reversible Zellspannung aus. Die Steigung des Kennlinienverlaufs im Reformatbetrieb ist im Bereich niedriger Stromdichten geringer als beim Betrieb mit H_2 und H_2/N_2 . Vermutlich beeinflusst der höhere Wassergehalt die anodischen Teilreaktionen. Timmermann [148] untersucht die interne Reformierung von Methan in einer SOFC in Abhängigkeit des S/C-Verhältnisses und stellt mit zunehmendem Wassergehalt eine erhöhte CO_2 Selektivität fest. Einen Einfluss der Stromdichte auf die CO_2 Selektivität konnte er nicht feststellen.

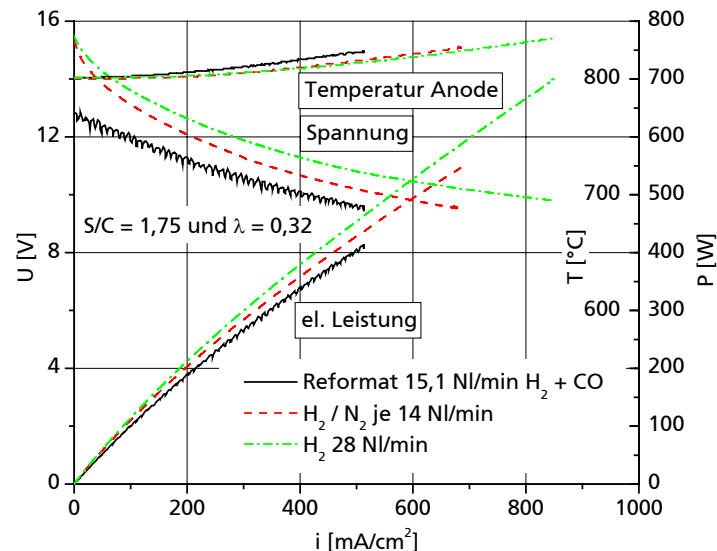


Abbildung 6-42: Brenngasvariation im Bereich geringer Brenngasausnutzung von reinem H_2 , H_2/N_2 -Mischung und echtem Reformat bei $S/C = 1,75$ und $\lambda = 0,32$

Abbildung 6-43 zeigt zwei Kennlinien, bei denen der Volumenstrom des Synthesegases verändert wurde. Die Leistung von jeweils 3400 W und 2380 W entspricht einer Raumgeschwindigkeit von $GHSV = 55000 \text{ h}^{-1}$ und 38500 h^{-1} . Der Temperaturanstieg aufgrund steigender Leistungsdichte ist sehr gering. Der kühlende Einfluss durch die interne Reformierung höherer Kohlenwasserstoffe (durch höhere Raumgeschwindigkeit) ist bei den vorliegenden Konzentrationen gering. Im Bereich der offenen Zellspannung zeigt sich ein geringer Einfluss des unterschiedlichen Luftverhältnisses auf die beiden Kennlinien. Beide Kennlinien wurden nicht im Bereich der Konzentrationsüberspannung aufgenommen.

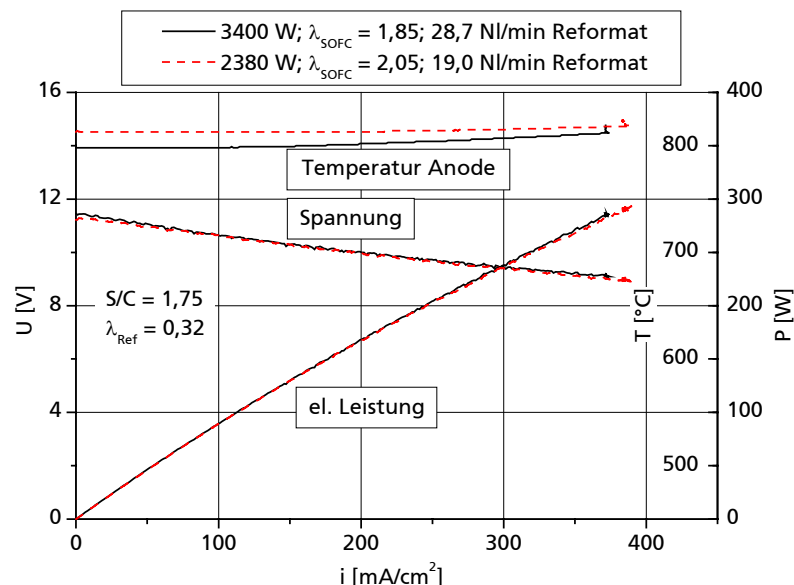


Abbildung 6-43: Volumenstromvariation im Bereich geringer Brenngasausnutzung im Reformatbetrieb

Abbildung 6-44 zeigt Kennlinien bei verschiedenen S/C-Verhältnissen des Reformers ($\lambda = \text{konstant} = 0,32$). Die Angaben beziehen sich auf den trockenen Reformat-Volumenstrom. Der Luft-Volumenstrom wurde jeweils so eingestellt, dass der Druck im Anoden- und Kathodenraum gleich ist, um Verluste und Erwärmung der Zellen durch Undichtigkeit des Elektrolyten zu vermeiden. Dabei wurde auf ein annähernd konstantes Luftverhältnis λ_{SOFC} Wert gelegt.

Bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1$ ist die elektrische Leistung in Abhängigkeit der Stromdichte maximal. Um ein starkes Ansteigen der Temperatur zu vermeiden wurde die Kathodenluft nachgeregelt. Bei $S/C = 1$ war die Temperatur höher als bei den restlichen Kennlinien. Aufgrund der höheren Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten bei steigender Temperatur hat der Stack weniger ohmsche Verluste. De Haart [68] untersucht den Einfluss der Temperatur und des Wassergehalts im Brenngas auf die Leistungsdichte anodengestützter Sinterzellen (bzw. Stacks aus zwei Zellen) und berichtet von abnehmender Leerlaufspannung mit zunehmendem Wassergehalt, der Zellwiderstand jedoch bleibt unbeeinflusst vom Wassergehalt. De Haart berichtet von geringerer Degradation der Zellen im Betrieb mit höherem Wasserdampf-Partialdruck, sowie von einer geringeren Brenngasausnutzung. Interne Reformierung von Methan mit Wasser im Verhältnis $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ von 1:2 hält er für machbar, ist jedoch mit geringeren Stromdichten und höherem Zellwiderstand verbunden.

Im Hinblick auf die Kopplung von Reformer und SOFC werden bei $S/C = 1$ die größten Leistungsdichten erreicht. Die Langzeitbeständigkeit dieses Systems muss allerdings im Hinblick auf Rußbildung bzw. Ablagerungen optimiert werden. Unreformierte höhere Kohlenwasserstoffe aus dem Reformer werden in der Brennstoffzelle intern reformiert.

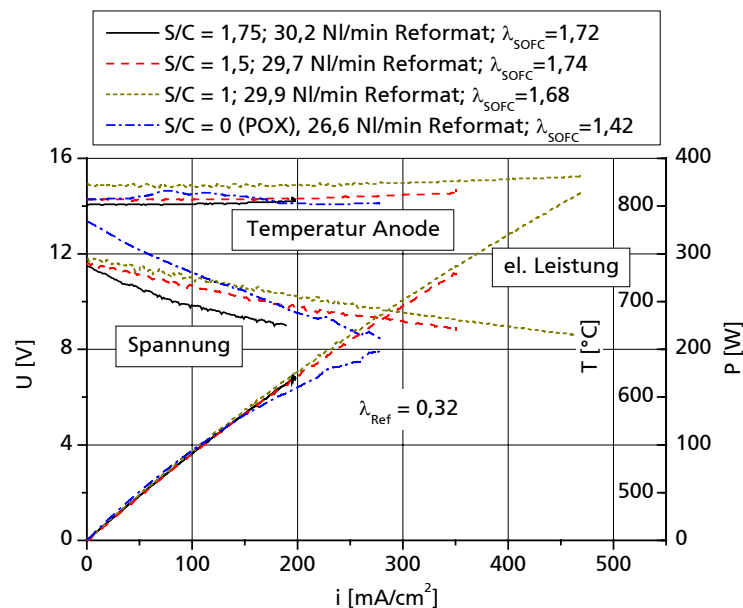


Abbildung 6-44: S/C Variation bei einer konstanten Reformerleistung von 3500 W, basierend auf dem unteren Heizwert von Jet A-1

Laut Dicks [149] wird bei Reformatbetrieb einer SOFC davon ausgegangen, dass nur der Wasserstoff elektrochemisch oxidiert wird, während CO über die homogene Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gleichung (2.7)) umgesetzt wird. Die elektrochemische Oxidation von CO läuft wesentlich langsamer ab als von H_2 , da der Polarisationswiderstand der Anode höher ist [150], [151]. Das erklärt die stark abfallende Leistungscharakteristik unter CPOX-Bedingungen, dargestellt in Abbildung 6-44. Durch die elektrochemische Oxidation des H_2 an der Anode wird zwar Wasser produziert, der Wasserdampfpartialdruck ist allerdings zu gering für die Umsetzung des CO über die Wassergas-Shift-Reaktion. Im durch CPOX produzierten Synthesegas ist nach thermodynamischem Gleichgewicht ein Anteil von ca. 2 % Wasser enthalten (Tabelle 3-7, Messung Abbildung 6-39). Unter CPOX-Bedingungen wurden bei der maximalen Leistung von 200 W 15 % des H_2 , 19,7 % des CO und 69 % des CH_4 umgesetzt. Ein Teil des Brenngases wird durch direkte Oxidation aufgrund von Undichtigkeiten des

Elektrolyten umgesetzt. Holtappels [151] berichtet außerdem von einer Zeitabhängigkeit der Reaktionsraten der elektrochemischen Umsetzung von CO auf YSZ (bei Betrieb mit reinem CO) und führt das auf Inaktivierungs- und Regenerierungsprozesse der Anodenoberfläche aufgrund von Wechselwirkungen mit CO zurück.

Tabelle 6-7 zeigt die Gaszusammensetzung unter CPOX-Bedingungen bei maximaler Last und bei OCV, analysiert vor und nach der Messung der Kennlinie. Der Umsatz von CO und CH₄ ist gegenüber den Messungen bei höheren S/C-Verhältnissen reduziert. Die Umsatz von CH₄ erfolgt zum einen durch elektrochemische Oxidation und zum anderen über interne Reformierung. Aufgrund der starken Endothermie der Reformierungsreaktion an der Anode der SOFC kann es zu einer inhomogenen Temperaturverteilung kommen. Läuft die Reaktion aber gleichmäßig über der gesamten Anodenfläche ab, kann sie einen Beitrag zur Stackkühlung liefern.

Tabelle 6-7: Gaszusammensetzung unter CPOX-Bedingungen $\lambda = 0,32$

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
Zusammensetzung bei OCV [mol %]	22,0	21,8	2,5	0,17	53,4
Zusammensetzung bei elektrischer Last von 200 W [mol %]	20,6	20,4	4,7	0,27	53,9
Zusammensetzung Reformat [mol %]	22,8	23,9	1,8	0,83	50,7

Der Einfluss des Luftverhältnisses der SOFC auf die Kennlinie ist bei kleinen Stromdichten gering. Dies ist in Abbildung 6-45 gezeigt. Eine Unterversorgung der Zellen mit Oxidationsmittel tritt in diesem Leistungsbereich nicht auf. In der Praxis wird das Luftverhältnis oder die Variation des Luftvolumenstroms als Mittel zur Stackkühlung verwendet [147].

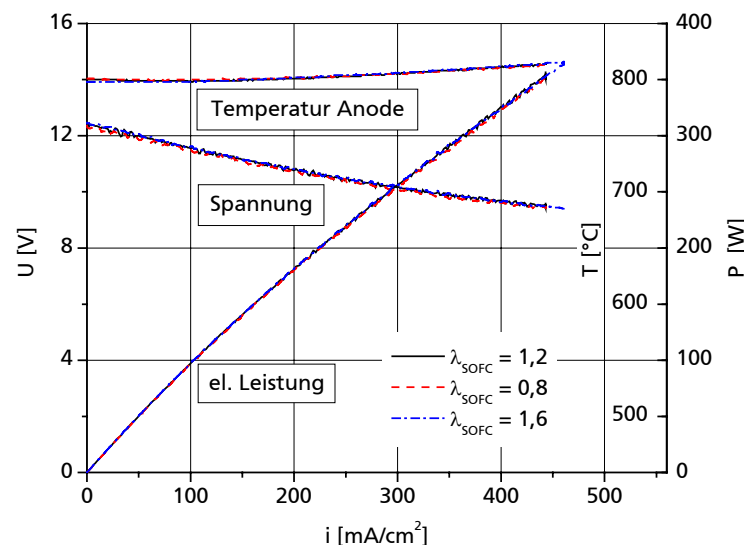


Abbildung 6-45: Lambda-Variation der SOFC im Bereich geringer Stromdichten, Reformierleistung 3400 W, $\lambda = 0,32$ und $S/C = 1,75$

6.3.2 Messung der Brenngasausnutzung im Reformatbetrieb

Zur Bestimmung der Brenngasausnutzung nach den Gleichungen (2.31), (2.32) und (2.33) wurde eine definierte Last (konstante Stromdichte = galvanostatische Betriebsweise) am SOFC-Stack angelegt, und während des galvanostatischen Betriebs wurde die Gaszusammensetzung am Austritt der Anode gemessen. Hierzu wurde der Gaschromatograph verwendet. Der Reformat-Volumenstrom wurde über eine Stickstoffbilanz berechnet. Bei einer vollkommen dichten Zelle wird das Brenngas nicht direkt oxidiert, sondern die Umsetzung erfolgt über Shiftreaktion, interne Reformierung und elektrochemische Oxidation. Abbildung 6-46 zeigt die gemessene Brenngasausnutzung des Stacks für H₂, CO und CH₄. Da das CO auch bei OCV schon über die Shiftreaktion umgesetzt wird (vgl.

Abbildung 6-48) geht der Verlauf nicht durch den Punkt ($i, U_f : 0,0$), sondern schneidet die Ordinate bei einem Wert von ca. 40 %. Der Verlauf der Brenngasausnutzung für Wasserstoff müsste die Ordinate bei einem negativen Achsenabschnitt schneiden (Verbrauch von Wasserstoff durch Shiftreaktion). In die Betrachtung dieses realen Stacks muss jedoch die direkte Oxidation von Brenngas über den undichten Elektrolyten einbezogen werden. Die dadurch entstehenden Verluste verschieben den Verlauf der Geraden wieder in den positiven Bereich.

Der geringe Anteil an CH_4 im Brenngas wird auch bei OCV schon nahezu vollständig in den Zellen intern reformiert. Eine Abhängigkeit von der Stromdichte ist dabei nicht zu erkennen.

Da man bei der Berechnung der Brenngasausnutzung über die Bilanzierung des Stickstoffs einen erheblichen Messfehler hat, wird in Kapitel 8.1.5 eine Abschätzung des Größtfehlers auf die Brenngasausnutzung mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung durchgeführt.

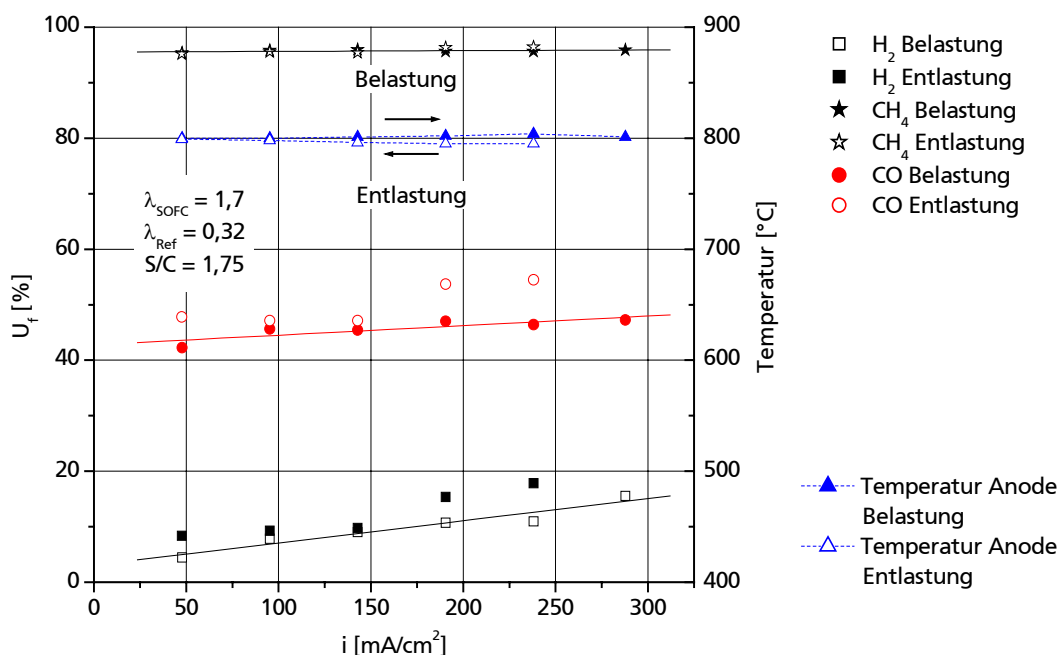


Abbildung 6-46: Brennstoffausnutzung von H_2 , CO und CH_4 bei galvanostatischer Betriebsweise der SOFC nach einer Betriebsdauer von 150 h

Die Messung der Brenngasausnutzung wurde nach einer Zeit von ca. 310 h, während der der Stack sich ständig unter Belastung befand, erneut durchgeführt. Abbildung 6-47 zeigt das Ergebnis der Messung. Der Achsenabschnitt hat sich weiter in den positiven Bereich der Brenngasausnutzung verschoben, was darauf schließen lässt, dass sich die Undichtigkeit vergrößert hat.

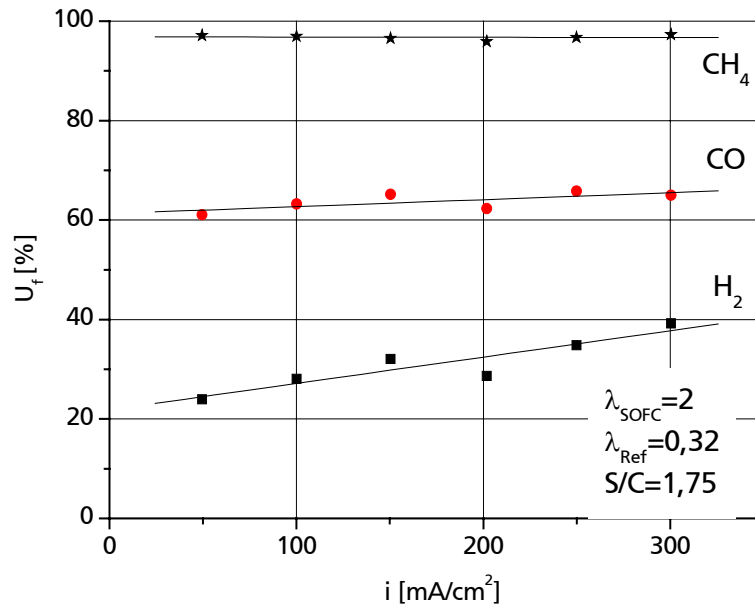


Abbildung 6-47: Brennstoffausnutzung von H_2 , CO und CH_4 bei galvanostatischer Betriebsweise der SOFC nach einer Betriebsdauer von 460 h

Abbildung 6-48 zeigt die trockene Gaszusammensetzung am Austritt des Reformers und am Austritt der Anode bei OCV und einer Last von 443 mA/cm^2 . Bei offener Zellspannung wird ein Teil des CO am Ni-Katalysator der Anode über die Wassergas-Shift-Reaktion umgesetzt. Das geringfügig im Reformat enthaltene CH_4 wird intern reformiert. Der Wasserstoff wird elektrochemisch in den Zellen umgesetzt.

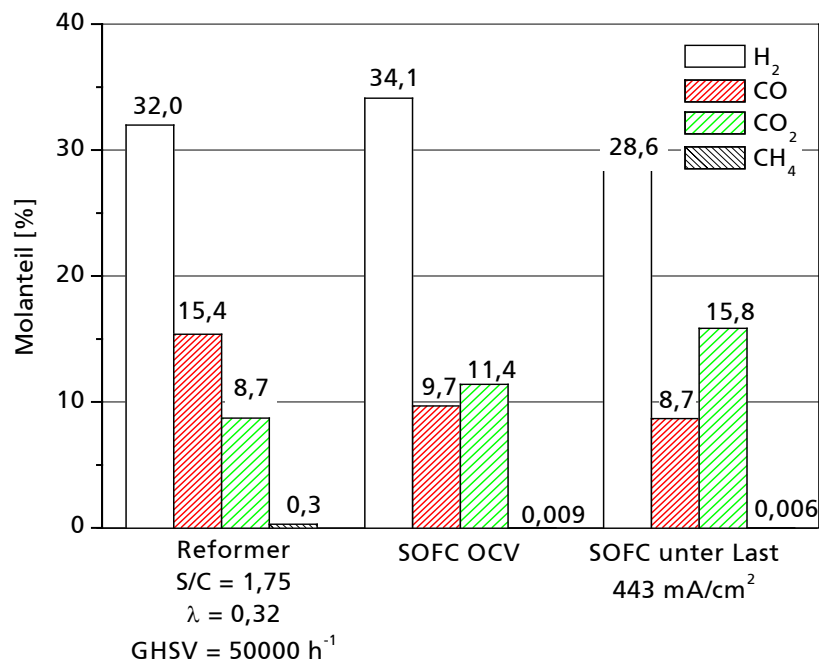


Abbildung 6-48: Trockene Gaszusammensetzung am Reformeraustritt und am Austritt der SOFC bei OCV und bei einer Last von 443 mA/cm^2

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu zeigen, ist in Abbildung 6-49 ein Vergleich von kontinuierlich gemessener Kennlinie und unter galvanostatischer Betriebsweise aufgenommenen Messpunkten dargestellt. Es handelt sich um die, in Abbildung 6-47 dargestellte Messreihe. Der Temperatureffekt ist gering und man kann eine ausreichende Übereinstimmung der Messungen feststellen.

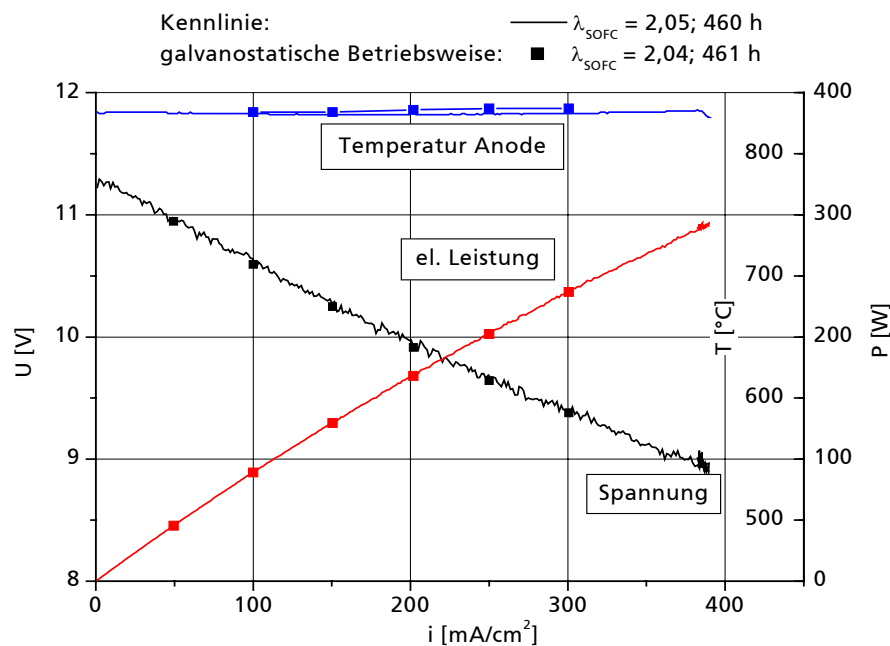


Abbildung 6-49: Vergleich der galvanostatischen Messpunkte mit einer U-I Kennlinie bei gleichen Betriebsbedingungen

6.3.3 Autarker Betrieb des wärmeintegrierten Gesamtsystems

Das Brennstoffzellensystem soll autark, ohne Energiezufuhr von außen betrieben werden. Die zur Eduktvorwärmung benötigte Wärme wurde durch Nachverbrennung des stark verdünnten Anodenoffgases der SOFC bereitgestellt. Untersuchungen zur Verbrennung des verdünnten Reformats in einem Porenbrenner und Betrieb des Gesamtsystems mit Wärmeintegration wurden durchgeführt.

Die Anfahrprozedur lief nach dem in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Schema ab. Es wurden zwei Messzyklen im autarken Betrieb durchgeführt: die erste Messung bei einer Reformierleistung von 3400 W und einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1$ und die zweite Messung bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,75$ bei verringerter Reformierleistung von 1360 W (-60 %, Leistungsangaben bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1).

Während des stationären autarken Betriebs des Reformer-Brennstoffzellensystems wurde die Energie zur Erwärmung der Eduktströme des Reformers und der Kathodenluft vom System bereitgestellt. Das Anodenoffgas wurde im Porenbrenner nachverbrannt. Abbildung 6-50 zeigt die Energieströme bei einer Reformierleistung von 3400 W. Der Reformer wurde mit einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1$, einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,32$ und einer Raumgeschwindigkeit von ca. 50000 h^{-1} betrieben. Die Gaszusammensetzung am Austritt der SOFC wurde mit einem GC gemessen: H_2 22,9 %, CO 11,5 %, CO_2 10 %, H_2O 15,6 %, N_2 40 % bei einer elektrischen Stackleistung von 241 W. Aus Sicherheitsgründen wurde der Brenner mit kalter Luft bei einem Luftverhältnis von $\lambda = 1,5$ betrieben, die über einen Massenflussregler dosiert wurde.

Zusammen mit der Brennerluft stellte sich am Brenneintritt folgende Gaszusammensetzung ein: H_2 10 %, CO 5 %, CO_2 4,3 %, H_2O 6,7 %, N_2 62 % und O_2 12 %. Das Rauchgas am Brenneraustritt hatte eine Temperatur von 1030 °C. Es konnten nur noch Spuren von H_2 und CO nachgewiesen werden. Der Reformierwirkungsgrad betrug 72,4 %, die SOFC erzeugte 241 W elektrische Leistung bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 . Aus Dichtigkeitsgründen wurde die Stromdichte nicht weiter erhöht. Da sich die SOFC bei der Messung in einem isotherm auf 760 °C geregelten Ofen befand, hatte sie keine Wärmeverluste.

Der SOFC wurden 747 W an thermischer Energie und 2463 W an chemischer Energie zugeführt. Davon wurden 76 W durch direkte Oxidation und 241 W elektrochemisch

umgewandelt. Der Volumenstrom der Kathodenluft wurde so angepasst, dass es keine Temperaturerhöhung auf Kathoden- oder Anodenseite gab, es wurde mit einem Luftverhältnis von $\lambda_{\text{SOFC}} = 2,9$ gearbeitet (90 Nl/m). Dieser Luftstrom wurde im Lufterhitzer auf 640 °C erwärmt, wozu ein Wärmestrom von 1250 W nötig war. Die Wärmeverluste des Brenners waren mit ca. 753 W sehr hoch. Die Wärmeverluste des Lufterhitzers waren vergleichsweise gering mit 150 W. Aufgrund der Bauweise des 1 kW-Reformers (Verdampferwendel um den Reaktor) wurde ein Großteil der Wärmeverluste des Reformers (190 W) im Verdampfer zur Eduktvorwärmung zurückgespeist. Das heiße Abgas aus dem Lufterhitzer wurde zur Verdampfung und Überhitzung des Luft-Wasser Gemischs verwendet und hatte nach dem Verlassen des Verdampfers immer noch einen Energieinhalt von 580 W bei einer Temperatur von 170 °C (Energieinhalt bezogen auf 25 °C). Diese Enthalpie kann an Bord des Flugzeugs weiter genutzt werden. Da es außer der Tragflächenenteisung während des Fluges keine Verbraucher an Bord gibt, ist es notwendig, über neue Konzepte zur sinnvollen Nutzung der Abwärme nachzudenken. Eine Möglichkeit wäre z.B. die Erzeugung von Kälte mit Wärme, wie es entweder mit Hilfe eines Stirling-Prozesses oder einer Adsorptionskälteanlage möglich ist. Die Kälte kann in die Klimaanlage eingespeist werden, wo derzeit mit erheblichem apparativem und energetischem Aufwand die Konditionierung der Kabinenluft erfolgt.

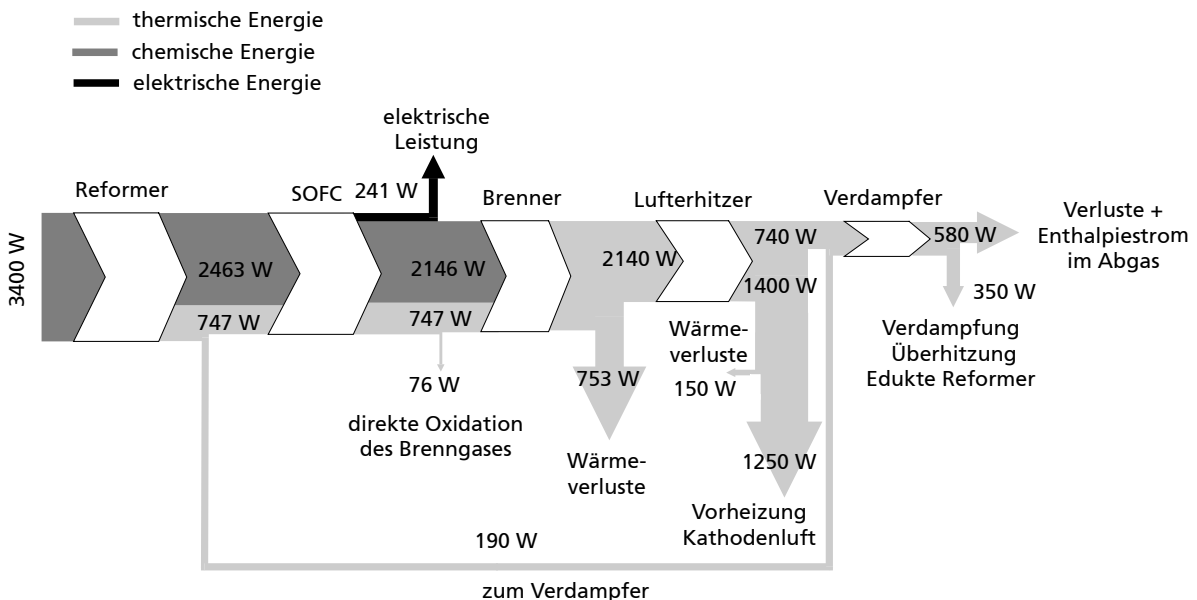


Abbildung 6-50: Sankey-Diagramm des kombinierten Reformer-SOFC-Systems bei einer Leistung von 3400 W bezogen auf den unteren Heizwert von Kerosin ($S/C = 1$ und $\lambda = 0,32$)

In Tabelle 6-8 sind Messwerte von Temperatur und Druck an verschiedenen Stellen im System dargestellt. Die Zustandspunkte nehmen Bezug auf die Darstellung in Abbildung 4-13.

Tabelle 6-8: Messwerte von Temperatur und Druck an den Zustandspunkten 1-7 bei $S/C = 1$ und $\lambda = 0,32$.

Zustandspunkt	T [°C]	p
1	255	1,239 bara
2	515	1,002 bara
3	800	140 mbarü (30 mbar ohne Rückführung)
3'	800	142 mbarü (38 mbar ohne Rückführung)
4	1008	-
5	260	-
6	170	-
7	20	Atmosphäre

Die Druckerhöhung im Stack aufgrund der Umleitung des Offgases über den Brenner beträgt ca. $\Delta p = 100$ mbar und hat erheblichen Einfluss auf die Dichtigkeit des Systems. Eine Anpassung des Kathodenluftstroms nach Umschalten auf den Offgasbrenner war notwendig, um eine starke Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Zur Abschätzung des Wärmedurchgangskoeffizienten k der Wärmeübertrager (Lufterhitzer und Verdampfer) wurde die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz Θ_m aus den Eintritts- und Austrittstemperaturen berechnet:

$$\Theta_m = \frac{(T_{\text{hot,in}} - T_{\text{cold,out}}) - (T_{\text{hot,out}} - T_{\text{cold,in}})}{\ln \left(\frac{(T_{\text{hot,in}} - T_{\text{cold,out}})}{(T_{\text{hot,out}} - T_{\text{cold,in}})} \right)} \quad (6.71)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k ergibt sich aus Gleichung (6.72), die Ergebnisse sind aufgrund der strömungsabhängigen Wärmeübergangskoeffizienten α abhängig von der Leistung des Systems.

$$\dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = k \cdot A \cdot \Theta_m \quad (6.72)$$

Dabei ist \dot{m} der Massenstrom des Fluids, c_p die spezifische Wärmekapazität, A die wärmeübertragende Fläche und ΔT die treibende Temperaturdifferenz.

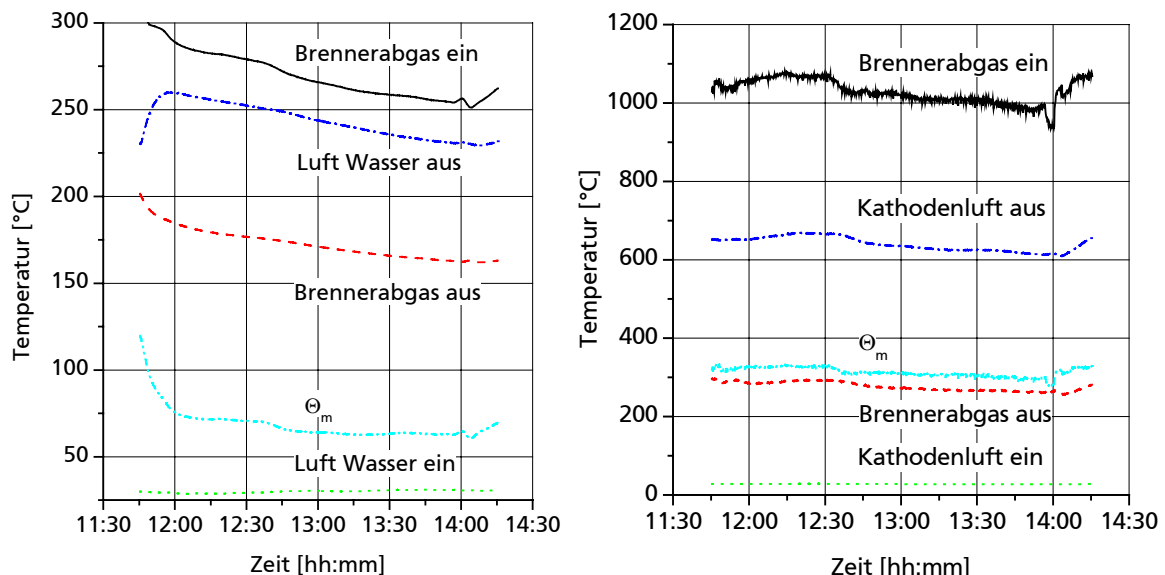


Abbildung 6-51: Temperaturprofil des heißen und kalten Stroms des Verdampfers (links) und des Lufterhitzers (rechts) über der Zeit

Der Temperaturverlauf in Verdampfer und Lufterhitzer während der autarken Betriebsweise ist in Abbildung 6-51 dargestellt. Es dauerte ca. 2 h bis sich ein stationäres Temperaturprofil eingestellt hatte. Die berechneten Wärmedurchgangskoeffizienten sind in Tabelle 6-9 dargestellt. Die Bezugsflächen waren bei der Rohrwendelbauweise bezogen auf den Außendurchmesser und bei der Plattenbauweise auf die Übertragungsfläche des kalten Mediums.

Tabelle 6-9: Berechnete Wärmedurchgangskoeffizienten bei einer Systemleistung von 3400 W (basierend auf unterem Heizwert von Jet A-1)

Lufterhitzer	Verdampfer
6,6 W/m ² K	19 W/m ² K

Bei Verdampfung eines Mediums hat man einen höheren Wärmeübergangskoeffizienten als in Gasströmungen. Aufgrund des schlechten Wärmedurchgangskoeffizienten des Lufterhitzers müssen diese Systemkomponenten groß dimensioniert sein. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf das Gewicht des Systems.

In einem zweiten Systemversuch bei geringerer Reformierleistung (1360 W bezogen auf LHV Jet A-1) wurde bei einem S/C-Verhältnis von $S/C = 1,75$, einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,38$ und bei einer Raumgeschwindigkeit $GHSV = 25600 \text{ h}^{-1}$ eine elektrische Leistung von 247 W bei einer Stromdichte von 350 mA/cm^2 erzeugt. Das entspricht einem Systemwirkungsgrad von 18,2 %. Lawrence [79] berichtet von einem Systemwirkungsgrad von 10 % bei Betrieb eines SOFC Stacks, bestehend aus 30 Zellen. Die elektrische Leistung seines Stacks beträgt 360 W, die thermische Leistung des seines CPOX-Reformers beträgt 3,6 kW (bezogen auf den unteren Heizwert von Diesel).

In dem zweiten Systemversuch konnte kein stationärer Betrieb des Systems erreicht werden. Er wurde abgebrochen, als die Temperatur am Brenneraustritt die Zündtemperatur von reinem Wasserstoff (520°C) erreichte. Damit sollte verhindert werden, dass sich ein zündfähiges Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch in den Leitungen nach dem Brenner bildet.

Nach Vormischung von Offgas und Brennerluft ergab sich eine Gaszusammensetzung am Eintritt des Brenners von: H_2 8 %, CO 2,5 %, CO_2 10,2 %, H_2O 24,2 %, N_2 49,7 % und O_2 5,4 %. Das Rauchgas am Brenneraustritt erreichte nur eine Temperatur von 700°C . Die SOFC wurde mit einem Luftverhältnis von $\lambda_{\text{SOFC}} = 2,2$ betrieben. Maßgebend dafür war eine Minimierung des Temperatureffekts durch Undichtigkeit der Zellen.

Der Porenbrenner wurde mit Anodenoffgas mit einem Inertgasanteil von 86 % (N_2 , CO_2 und H_2O) erfolgreich betrieben. Würde man die heiße Kathodenluft der Zelle zur Nachverbrennung verwenden, hätte man wesentlich höhere Austrittstemperaturen am Brenner und infolge des größeren Volumenstroms einen besseren Wärmeübergang in den Wärmeübertragern. Die Auswertung der Messung mit der Reformierleistung von 1360 W ergab für den Lufterhitzer einen k-Wert von $6,5 \text{ W/m}^2\text{K}$ und für den Verdampfer von $18,3 \text{ W/m}^2\text{K}$ bei einer mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz von 314 K und 69 K. Das zeigt, dass der Einfluss der Systemleistung auf den Wärmedurchgangskoeffizienten gering ist.

Zur Ermittlung der produzierten Wassermenge bei den autarken Systemversuchen wurde das heiße Brennerabgas am Austritt des Verdampfers abgekühlt und das Kondensat in einem Kondensatabscheider aufgefangen. Der Massenstrom während des Systemversuchs wurde zur Systembilanzierung gewogen. Bei der Messung mit dem S/C-Verhältnis von $S/C = 1$ ergab sich eine Ausbeute von 1210 g/h Kondensat, der Massenstrom an Wasser in den Reformer betrug 366 g/h. Damit wäre eine Ausbeute von 844 g/h oder 0,25 g/hW (bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1) denkbar. Bei dem Systemversuch mit geringerer Leistung und dem S/C-Verhältnis von 1,75 wurde ein Wasserertrag von 333 g/h ermittelt, der Reformer wurde mit 255 g/h Wasser gespeist, es ergibt sich eine Ausbeute von 78 g/h oder 0,06 g/hW (bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1). Diese Ergebnisse sind nochmals in Tabelle 6-1 zusammengefasst. Die Temperatur des Kondensators betrug 21°C .

Tabelle 6-10: Wassergewinn bei den Systemversuchen

S/C	η_{System}	Massenstrom Jet A-1 [g/h]	Leistung (LHV Jet A-1) [W]	Wasser Brutto [g/h]	Wasser in ATR [g/h]	Wasser Netto [g/h]	Wasser pro thermische Leistung [g/hW]
1,00	7,1	283	3400	1210	366	844	0,25
1,75	18,1	113	1360	333	255	78	0,06

6.3.4 Untersuchung des Verhaltens der SOFC bei sprungartiger Reduktion des Reformat-Volumenstroms

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens des Systems wurde der Reformat-Volumenstrom entsprechend dem in Kapitel 6.1.6 beschriebenen Vorgehen (Regelung der Temperatur im Katalysator auf konstanten Wert bei Änderung des Volumenstroms) variiert. Abbildung 6-52 und Abbildung 6-53 zeigen die Gaszusammensetzung am Ausgang des Reformers (durchgezogene Linien, gemessen mit Online-Gasanalyse) und am Ausgang der SOFC (einzelne Punkte, gemessen mit dem Gaschromatographen). Die elektrische Leistung der SOFC ist durch die offenen Kreise dargestellt.

Die Änderung der Leistung des Reformers hat bei geringen Stromdichten keinen Einfluss auf die elektrische Leistung des Stacks. Vor dem Sprung ist der Molanteil H_2 und CO am Austritt der SOFC geringer als am Austritt des Reformers. Nach der Zunahme der Reformerleistung wird im Stack über die Wassergas-Shift-Reaktion Gleichung (2.7) H_2 produziert.

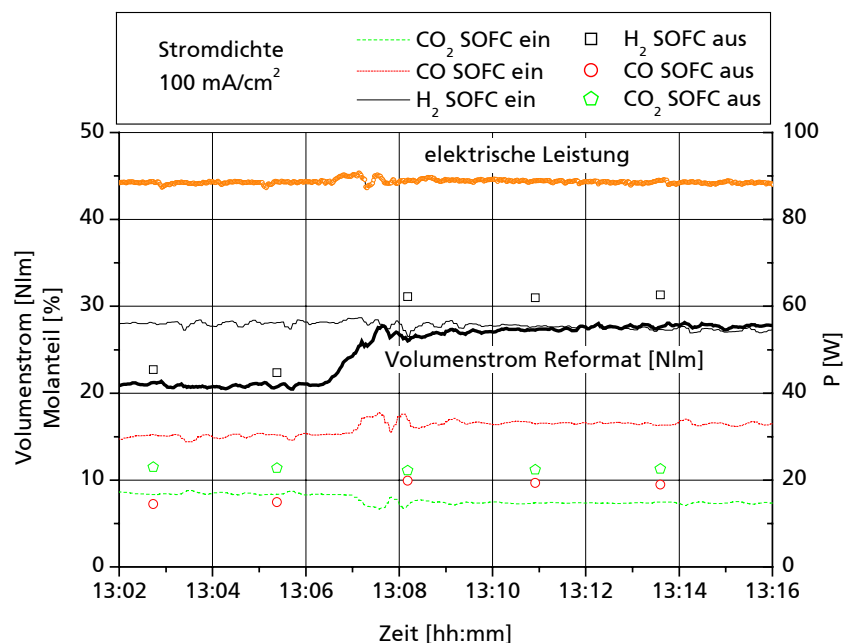


Abbildung 6-52: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung und der elektrischen Leistung während einer sprunghaften Steigerung des Volumenstroms des Reformats bei geringer konstanter Stromdichte

Genau gegenläufig ist der Vorgang bei der Verringerung des Volumenstroms Reformat, der Sprung selbst ist schneller (aufgrund der Charakteristik der Peripherie des Reformers). Auch hier kann kein Einfluss auf die elektrische Leistungsdichte des Stacks festgestellt werden. Abbildung 6-53 zeigt den zeitabhängigen Verlauf der trockenen Gaszusammensetzung am Austritt vom Reformer und der SOFC.

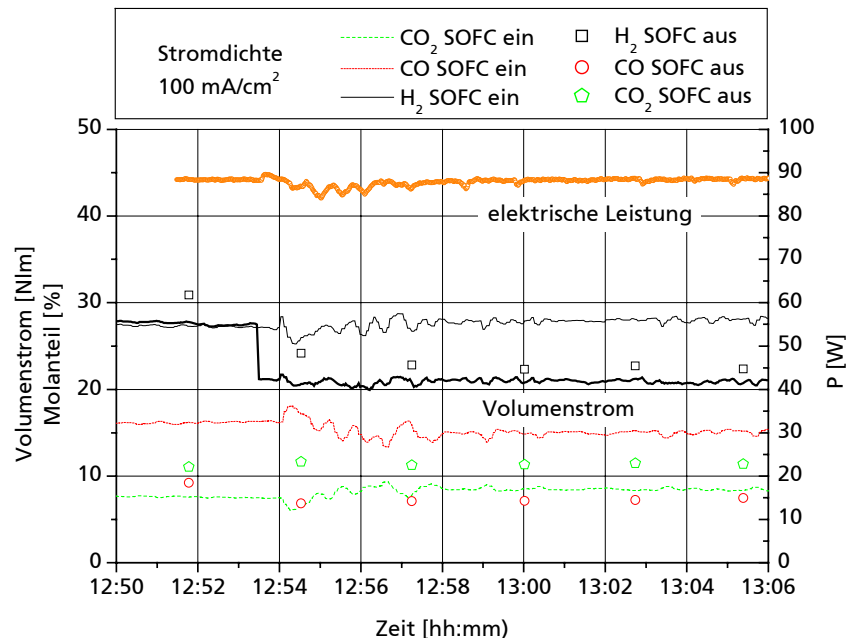


Abbildung 6-53: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung und der elektrischen Leistung während einer sprunghaften Reduktion des Volumenstroms des Reformats bei geringer konstanter Stromdichte

Abbildung 6-54 zeigt die sprungartige Verringerung des Reformatstroms bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 . Kurz nach der Volumenstromreduzierung steigt die Temperatur der Anode stark an. Aufgrund des geringeren Drucks auf der Anodenseite kommt es zu direkter Oxidation des Brenngases. Nach 4 min wurde der Luftstrom der Kathode von 32 Nl/min auf 28 Nl/min reduziert, was zu einer Stabilisierung der Temperatur an der Anode führte. Die elektrische Leistung pulsiert während des Zeitraums des hohen Druckgefälles sehr stark, dies deutet auf Unterversorgung und somit Leistungseinbruch von Bereichen der Anode infolge des direkten Abbrands des Brenngases hin.

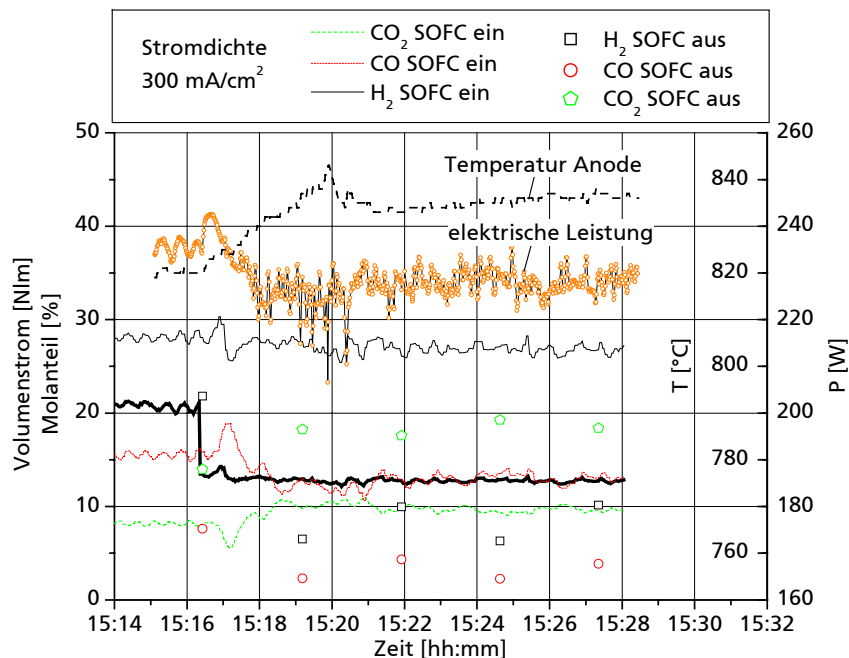


Abbildung 6-54: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung und der elektrischen Leistung während einer sprunghaften Reduktion des Volumenstroms des Reformats bei konstanter Stromdichte

Abbildung 6-55 zeigt den weiteren Verlauf der Messung bei Erhöhung der Stromdichte auf 350 mA/cm^2 . Hier ist kein merklicher Temperatureffekt am Ausgang der Anode feststellbar. Die Leistung des Reformers beträgt 2380 W (bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1).

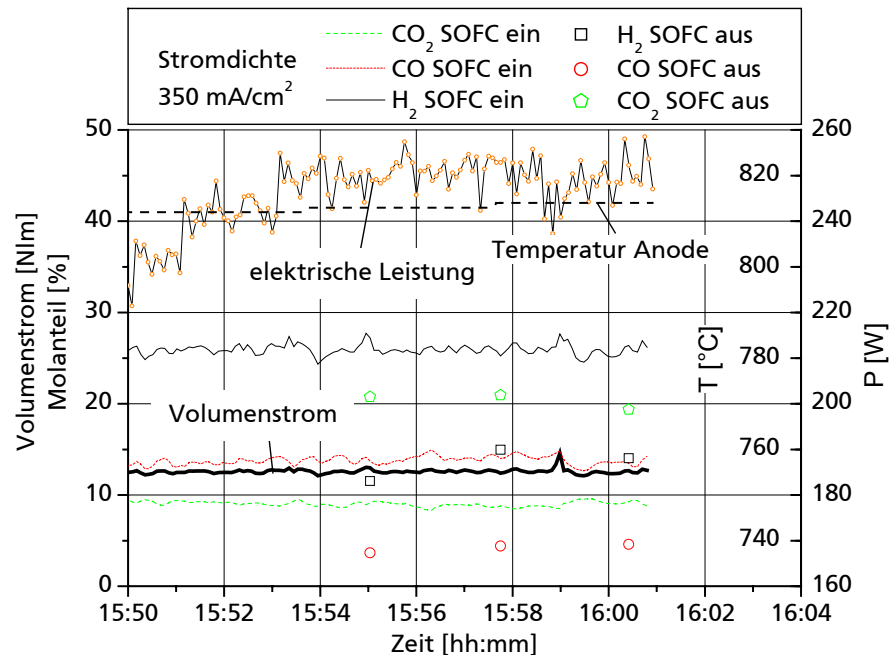


Abbildung 6-55: Zeitlicher Verlauf der Gaszusammensetzung und der elektrischen Leistung bei einer Stromdichte von 350 mA/cm^2

Die elektrische Leistung steigt mit der Messdauer an, es kommt zu einer Erholung der Leistungskurve. Achenbach [152] untersucht dynamische Lastwechsel, induziert durch treppenförmige Sprünge der Stromdichte. Er schreibt die zeitliche Abhängigkeit des Spannungsverlaufs der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten zu. Bei Lastreduktion stellt sich ein Unterschwingen der Zellspannung, bei Lasterhöhung ein asymptotischer Verlauf auf ein Gleichgewicht ein. Die Zeitkonstante liegt im Bereich von 5 min. Aufgrund der Zeitkonstante ist die beobachtete Erholung der Stackleistung auf einen Temperatureffekt zurückzuführen.

Die Messungen zeigen, dass die dynamische Betriebsweise eines SOFC-Reformer-Systems im Bereich kleiner Leistungsdichten problemlos funktioniert. In der Praxis wird eine dynamische Betriebsweise von Reformer und SOFC zusammen nötig sein, um den Einfluss der sich ändernden Parameter wie Temperatur, Massenstrom und Druck auf Systemkomponenten wie Brenner oder Turbinen abzufangen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Der autarke Betrieb eines Reformer-SOFC-Systems konnte praktisch demonstriert werden. Der Systemwirkungsgrad betrug 7 % bei Reformerparametern von $S/C = 1$ und $\lambda = 0,32$. Die elektrische Leistung betrug 241 W bei einem Enthalpiestrom von 3400 W am Eintritt des Reformers, bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1 und bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 . Der Sytemwirkungsgrad betrug 18 % bei Reformerparametern von $S/C = 1,75$ und $\lambda = 0,38$. Hierbei wurde eine elektrische Leistung von 247 W produziert bei einem Enthalpiestrom von 1360 W, bezogen auf den unteren Heizwert von Jet A-1 und einer Stromdichte von 350 mA/cm^2 . Ein stationärer Betrieb des Systems war unter diesen Bedingungen nicht möglich. Grund dafür waren Wärmeverluste des Hochtemperatursystems. Bei dem Versuch mit 7 % Systemwirkungsgrad gingen ca. 1000 W als Wärmeverluste verloren. Davon entfielen 75 % auf Verluste des Offgasbrenners, 15 % auf Verluste des Lufterhitzers und der Rest auf Verluste des Verdampfers und direkten Abbrand im SOFC-Stack. Ein Betrag von 1600 W wurde zur Vorwärmung der Edukte verwendet, 550 W standen als Abwärme auf einem Temperaturniveau von 170°C zur weiteren Nutzung zur Verfügung.

Die Wasserproduktion betrug 844 g/h bei $S/C = 1$ und 78 g/h bei $S/C = 1,75$ (Temperatur des Kondensators 21°C). Das Kondensat am Austritt des Reformers hatte einen Anteil an höheren Kohlenwasserstoffen von maximal 2500 mg/l . Der Anteil polyzyklischer Aromaten betrug $2,5 \text{ mg/l}$. Am Austritt des Offgasbrenners war das Kondensat klar und geruchlos. Eine Verwendung als Trinkwasser ist dennoch kritisch zu beurteilen. Während der Langzeitversuchen stellte sich ein konstanter pH-Wert des Kondensats vom Reformer von $\text{pH} = 5$, bei einer elektrischen Leitfähigkeit von $20 \mu\text{S}$ ein.

Die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien hatte ergeben, dass ein S/C -Verhältnis von eins im Hinblick auf die Produktion elektrischer Leistung des SOFC-Stacks optimal ist. Das Luftverhältnis des Stacks hatte einen geringen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und sollte so angepasst werden, dass die Druckdifferenz zwischen Kathode und Anode minimal ist. Auch zur Kühlung des Stacks kann das Luftverhältnis verändert werden.

Die Messung der Gaszusammensetzung am Eintritt und am Austritt der SOFC zeigte, dass H_2 elektrochemisch umgesetzt wird. Es ist keine klare Aussage möglich, welche Anteile des CO elektrochemisch oder über die Wassergas-Shift-Reaktion umgesetzt werden. Methan wurde intern in der SOFC reformiert wird. Dabei betrug die Brenngasausnutzung von H_2 20-40 %, von CO 40-60 % und von CH_4 98 %.

Die Funktion zweier Entschwefelungskonzepte wurde praktisch gezeigt. Es handelte sich dabei um die hydrierende und adsorptive Entschwefelung. Mit hydrierender Entschwefelung (HDS) wurde eine Reduzierung des Schwefelgehalts von realem Kerosin Jet A-1 von 290 ppmw auf 10 ppmw erreicht, mit adsorptiver Entschwefelung konnten Werte von 2 ppmw realisiert werden.

Die praktische Untersuchung der autothermen Reformierung von entschwefeltem Jet A-1 ergab, dass bei der Verwendung von Metallwaben als Katalysatorträger ein maximaler chemischer Umsatz von 93 % erreicht werden kann. Bei Verwendung von Keramikwaben konnte ein Umsatz von um die 100 % erzielt werden. Bei dem Betrieb der Anlage mit sehr gut isoliertem Reaktor wurde der maximale Umsatz ab einem λ von 0,28 und bei der Anlage mit kombinierter Reaktor-Verdampfer-Einheit ab einem λ von 0,30 erreicht (beide Werte bei $S/C = 1,5$).

Die Variation der Raumgeschwindigkeit ergab bei Metallwabenträgern ($\lambda = 0,3$ und $S/C = 1,5$) einen starken Anstieg des Molanteils höherer Kohlenwasserstoffe ab einer Raumgeschwindigkeit von $\text{GHSV} = 50000 \text{ h}^{-1}$. Ein Anstieg konnte bei der Verwendung von Keramikträgern nur bei C_2H_4 , bei einer Raumgeschwindigkeit von 50000 h^{-1} und C_2H_6 , bei einer Raumgeschwindigkeit von 100000 h^{-1} , beobachtet werden. Der chemische Umsatz sank mit steigender Raumgeschwindigkeit von 100 %, bei $\text{GHSV} = 25000 \text{ h}^{-1}$, auf 92 % bei $\text{GHSV} = 100000 \text{ h}^{-1}$. Im Zuge dessen sank der Reformerwirkungsgrad von 82 % auf 78 %.

Während des Langzeitversuchs nahm der Molanteil H_2 während der ersten 100 h bei einer Mischkammertemperatur von 175 °C um 2,5 mol-% und bei einer Mischkammertemperatur von 420 °C um 1,5 mol-% ab. Der Molanteil CO stieg während der Messzeit von 300 h von 10 mol-% auf 15 mol-% an, wobei sich der Molanteil CO_2 von 13 mol-% auf 9 mol-% verringerte. Der Molanteil CH_4 stieg geringfügig von 0,2 mol-% auf 0,4 mol-%. Der Volumenstrom des Synthesegases nahm während der 300 h von 29 NI/min auf 27 NI/min ab. Das hatte infolge des zunehmenden Molanteils von CO nur einen geringen Einfluss auf den Reformierwirkungsgrad. Der relative Fehler der Wirkungsgradmessung wurde nach der Theorie der Fehlerfortpflanzung ermittelt und betrug je nach Auswertungsverfahren zwischen 5 und 7 %.

Der Molanteil von C_2H_4 und C_2H_6 stieg während des Langzeitversuchs in 300 h um den Faktor 10 bzw. 5 auf 0,005 mol-% bzw. 0,012 mol-%. Bei einer Mischkammertemperatur von 420 °C war der Anteil C_2H_4 und C_2H_6 um die Hälfte geringer als bei der Mischkammertemperatur von 175 °C.

Der Druckabfall über die Katalysatorwabe betrug 4 mbar bei einer Zelldichte von 400 cpsi und 6 mbar bei einer Zelldichte von 900 cpsi des Katalysatorträgers und einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = 50000 h⁻¹. Er blieb über der Messzeit konstant.

Bei Verringerung des Reaktordrucks stellte sich ein neues Gleichgewicht ein. Die Absenkung des Reaktordrucks wirkte sich besonders auf die Wassergas-Shift-Reaktion und den Gehalt höherer Kohlenwasserstoffe aus. Der Molanteil an C_2H_4 sank bei Druckabsenkung von 1 bara auf 0,5 bara von 0,025 mol-% auf 0,012 mol-% (bei $\lambda = 0,28$), der Anteil von CH_4 sank von 0,3 mol-% auf 0,15 mol-%, unabhängig von λ . Die Raumgeschwindigkeit betrug 40000 h⁻¹. Der Molanteil CO im Synthesegas stieg bei Druckabfall an, der Molanteil H_2 nahm ab.

Unter CPOX-Bedingungen wurde ein Reformierwirkungsgrad von 58,3 % bei einem Umsatz von 76 % und bei einer Raumgeschwindigkeit von GHSV = 26274 h⁻¹ erreicht. Dabei wurde jedoch Rußbildung festgestellt.

Der Vergleich der Systemvarianten Dampfreformierung, autotherme Reformierung und partielle Oxidation in Verbindung mit einer SOFC ergab, dass der Dampfreformer im Hinblick auf den energetischen Wirkungsgrad und die partielle Oxidation im Hinblick auf die Netto-Wasserproduktion die besten Ergebnisse erzielen.

Um in etwa den gleichen Massenstrom an Wasser zu gewinnen, den man an Kerosin in das System speist, muss bei der autothermen Reformierung der Offgasstrom nach dem Brenner während des Flugs auf 7 °C und am Boden auf 33 °C abgekühlt werden. Bei einem System mit autothermem Reformer am Boden reicht die Leistung, die die Turbine freisetzt, gerade aus um den Kompressor für Reformer- und Kathodenluft der SOFC anzutreiben. Im Flug kann das System als Hybridsystem, einer Kombination aus SOFC und Turbine mit Generator betrieben werden. Dann steht bei Verwendung von Kabinenluft zur Versorgung des Systems und bei Entspannung des Offgases auf 0,2 bar Leistung zur Verfügung, die zusätzlich in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Damit findet eine Wirkungsgraderhöhung von 40 % auf 53 %, bei 70 kW Stackleistung, bzw. von 27 % auf 40 % bei einer Stackleistung von 120 kW statt.

Die Simulation ergab außerdem, dass der Betrieb des Systems bei höherem Druck zu einer Zunahme des Wirkungsgrads führt. Je nach Druckniveau kommt es zu einer Zunahme der Stackleistung, die SOFC kann dann kleiner ausgelegt werden.

Das Gewicht eines 100 kW-Systems, basierend auf der nicht gewichtsoptimierten Laboranlage wurde mit 750 kg ermittelt. Um die von den Flugzeugbauern gewünschte Leistungsdichte von 1 kW/kg Systemgewicht zu erreichen, muss sowohl auf Seiten des Reformers als auch der SOFC erheblich an Gewicht eingespart werden. Die Optimierung von Gewicht und Volumen muss daher Aufgabe kommender Arbeiten sein. Im Hinblick auf eine Kopplung von SOFC und autothermem Reformer bietet die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bis auf Werte von 300000 h⁻¹ ein besonders großes Potential für Gewichtseinsparung. Der dabei, im Synthesegas enthaltene höhere Anteil an Kohlenwasserstoffen wird intern in der SOFC reformiert und geht dem System nicht verloren.

Die Kondensation des im Brennerabgas enthaltenen Wassers zur Nutzung an Bord hat aus umwelttechnischen Gesichtspunkten den Vorteil, dass der Wasserausstoß in der Stratosphäre reduziert wird. Das bedingt jedoch auf Systemseite einen erheblichen Aufwand. In einer heute bestehenden Flugzeugarchitektur gibt es keine Wärmesenke, die zur Abkühlung des Stoffstroms verwendet werden kann. In zukünftigen Flugzeugarchitekturen ist jedoch die Integration eines Systems zur Kälteerzeugung aus der Abwärme denkbar. Diese Kälte kann in die Klimaanlage des Flugzeugs eingespeist werden, wo heute die Konditionierung der Kabinenluft mit erheblichem Aufwand und sehr geringem Wirkungsgrad erfolgt. Auch das kann Inhalt zukünftiger Arbeiten sein. Die Verwendung des Kondensats als Trinkwasser ist aufgrund der Wasserqualität unwahrscheinlich, selbst wenn die meisten Restkohlenwasserstoffe aus dem Reformer in der SOFC umgesetzt werden. Dafür sind genaue Analysen auch des Katalysatorabriebs über lange Zeiträume erforderlich.

Die Frage des Schwefels lässt sich nicht abschließend beantworten, jedoch ist die Einbindung einer hydrierenden Entschwefelung an Bord eines Flugzeugs aus Gründen des Gewichts der Reaktoren bei Drücken von mindestens 10 bar und der zusätzlichen Rückführung von Wasserstoff in die Entschwefelung als sehr unrealistisch zu beurteilen. Die Verwendung eines regenerierbaren Adsorbens ist eine vielversprechende Lösung. Dazu kommt, dass sicherlich auch der Schwefelgehalt in Flugtreibstoffen in Zukunft trotz der weltweiten Anwendung weiter reduziert wird. Hier ist die Politik gefragt, auf gesetzlicher Ebene bessere Randbedingungen zu schaffen. Ein Adsorbens hat allerdings eine geringe Aufnahmekapazität für Schwefel, was den Wartungsaufwand eines Systems zur Synthesegaserzeugung erhöht.

Neben der gewichtsbezogenen Optimierung des Gesamtsystems ist die energetische Optimierung des Systems genauso wichtig. Die Wärmeverluste des Brenners und der Wärmeübertrager müssen durch optimale räumliche Anordnung im System und Verbesserung der Wärmedämmung reduziert werden. Die Nutzung der Enthalpie des heißen Kathodenluftstroms im Offgasbrenner ermöglicht die Erhöhung des Systemwirkungsgrades und daher die Erhöhung der Brenngasausnutzung in der SOFC. Während der autarken Systemversuche war eine Erhöhung der Leistungsdichte der SOFC nicht möglich, weil der Anteil der brennbaren Gase im Anodenoffgas dadurch so stark gesunken wäre, dass die Austrittstemperatur des Brenners zu gering gewesen wäre, um die Luft ausreichend vorzuwärmen.

Die SOFC selbst hatte während der Systemversuche keine Wärmeverluste, weil sie isotherm in einem elektrisch beheizten Ofen eingebaut war. Der autotherme Betrieb eines SOFC-Stacks sowie die Aufheizung mit Hilfe eines heißen Gases und die Reduzierung der Startzeit des Reformers sind weitere Gebiete an denen gearbeitet werden muss.

Verwendet man eine Gasturbine zur Erhöhung des Systemwirkungsgrads während des Fluges kommt es zu Lärmemissionen, die einen der Hauptvorteile eines Reformer-Brennstoffzellen-Systems wieder zunichte macht. Gelingt es allerdings, das System am Boden ohne Gasturbine und während des Flugs mit Gasturbine zu betreiben, ist mit geringeren Lärmemissionen zu rechnen.

Die drohende Verknappung der Kerosinressourcen lässt die Flugzeugbauer nach Alternativen suchen. Synthetische, nach dem Fischer-Tropsch Verfahren hergestellte Kraftstoffe, sind aufgrund ihrer Energiedichte und der Übertragbarkeit auf die bestehende Infrastruktur, Gegenstand zunehmenden Interesses. Dies vereinfacht den Betrieb von Reformer-Brennstoffzellen-Systemen, da synthetische Kraftstoffe nahezu keinen Schwefel und aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

In der Flugphase muss der Wirkungsgrad des Reformer-Brennstoffzellen-Systems mit dem der Triebwerksgeneratoren konkurrieren. Die Generatoren rekuperativer Triebwerke produzieren elektrische Leistung mit einem Wirkungsgrad von 54 %. Dieser Wirkungsgrad kann nur bei optimaler Betriebsweise des Reformer-Brennstoffzellen-Systems erreicht werden.

Die APU erzeugt elektrische Leistung mit einem Wirkungsgrad von 15–18 %. Hier wird eine Verbesserung des Wirkungsgrads durch ein Reformer Brennstoffzellen-System erreicht. Ob die erzielbaren Verbesserungen jedoch den Aufwand dafür rechtfertigen wird Gegenstand vieler kritischer und interessanter Diskussionen sein.

Summary and outlook

The operation of a self-sustaining reformer-fuel cell system was practically demonstrated. The system efficiency amounted to 7 % at reformer parameters of $S/C = 1,00$ and $\lambda = 0,32$. An electric power of 241 W was gained at an enthalpy flow at the inlet of the reformer of 3400 W, based on the lower heating value of Jet A-1. The current density was 300 mA/cm². The system efficiency amounted to 18 % at reformer parameters of $S/C = 1,75$ and $\lambda = 0,38$. An electric power of 247 W was gained at an enthalpy flow at the inlet of the reformer of 1360 W, based on the lower heating value of Jet A-1. The current density was 350 mA/cm². A stationary operation of the system was not realised during this test, due to heat losses of the high temperature system. During the test with 7 % system efficiency app. 1000 W were heat losses, 75 % accounted for the burner, 15 % accounted for the air heater and the rest accounted for direct oxidation of the fuel gas in the SOFC and heat losses of the reformer and evaporator. An amount of 1600 W was used to preheat the educts of reformer and fuel cell and 550 W were available for other use at a temperature level of 170 °C.

The water production amounted to 844 g/h at $S/C = 1,00$ and 78 g/h at $S/C = 1,75$ (temperature of the condenser was 21 °C). The fraction of larger hydrocarbons in the condensate at the outlet of the reformer amounted to 2500 mg/l. The fraction of polyaromatic hydrocarbons was measured to 2,5 mg/l. At the outlet of the offgas burner the condensate appeared clear and odourless. However, the utilisation as potable water on board must be assessed critically. During the long-term-tests a constant pH-value (pH = 5) of the condensate of the reformer was measured at an electrical conductivity of 20 µS.

The measurement of the I/V-characteristics showed, that $S/C = 1,00$ yields the largest efficiency. The influence of the air ratio on the stack power is low in the investigated power density range. The cathode air flow can be adjusted to align the pressure levels of cathode and anode pressure to avoid differences and for stack cooling.

The analysis of the gas composition at the inlet and the outlet of the SOFC showed, that H₂ is converted electrochemically, it is not clear whether CO is converted via the water-gas-shift-reaction or is converted electrochemically. CH₄ is reformed internally on the Ni-catalyst of the anode. The fuel utilisation of H₂ amounted to 20-40 %, of CO it amounted to 40-60 %. 98 % of methane was internally reformed in the SOFC.

The operation of two concepts for desulphurisation was demonstrated practically. The concepts were hydrodesulphurisation and adsorptive desulphurisation of real Jet A-1. During hydrodesulphurisation a reduction from 290 ppmw to 10 ppmw was accomplished, adsorptive desulphurisation yielded to sulphur contents of 2 ppmw.

The practical investigation of autothermal reforming of desulphurised Jet A-1 showed, that during the utilisation of metal honeycomb structures a chemical conversion of 93 % can be achieved. Ceramic catalyst support yielded app. 100 % chemical conversion. During the operation of the well insulated reforming reactor maximum conversion occurred at $\lambda = 0,28$, the operation of the combined reactor-evaporator-unit yielded maximum chemical conversion at $\lambda = 0,30$ (both values at $S/C = 1,50$).

The variation of space velocity with metallic catalyst support ($\lambda = 0,30$ and $S/C = 1,50$) showed an intense increase of the content of larger hydrocarbons at GHSV = 50000 h⁻¹. During the operation of ceramic honeycomb structures an increase was observed for C₂H₄ at a space velocity of 50000 h⁻¹ and for C₂H₆ at a space velocity of 100000 h⁻¹. The chemical conversion decreased with increasing space velocity from 100 % at GHSV = 25000 h⁻¹ to 92 % at GHSV = 100000 h⁻¹ (for ceramic honeycombs).

During the long-term measurements the H₂-fraction decreased by 2,5 mole-% during the first 100 h at a temperature of 175 °C of the mixing chamber. At a temperature of 420 °C, the H₂ fraction decreased by 1,5 %. The fraction of CO increased from 10 mole-% to 15 mole-% during 300 h of operation, whereas the fraction of CO₂ decreased from 13 mole-% to 9 mole-%. The fraction of CH₄ increased slightly from 0,2 mole-% to 0,4 mole-%. The volume flow of

synthesis gas decreased from 29 NI/min to 27 NI/min during 300 h of operation. The influence on the reformer efficiency was negligible, because of the higher lower heating value of CO. The relative error of the efficiency was calculated with the theory of error propagation and accounted for 5-7 %, depending on the method of evaluation.

The fraction of C_2H_4 and C_2H_6 increased during the 300 h of operation by a factor of 10 and 5 to a value of 0,005 mole-% and 0,012 mole-%, respectively. At a temperature of the mixing chamber of 420 °C the content of C_2H_4 and C_2H_6 was half as large as at a temperature of 175 °C.

The pressure drop over the catalyst structure was 4 mbar at the cell density of 400 cpsi and 6 mbar at 900 cpsi and space velocity of 50000 h⁻¹. The pressure drop was constant during the time in operation.

The gas composition was changing during the decrease of the reactor pressure. The influence especially on the water-gas-shift-reaction and the content of larger hydrocarbons was significant. The fraction of C_2H_4 decreased from 0,025 mole-% to 0,012 mole-% (at $\lambda = 0,28$). The fraction of CH_4 decreased from 0,30 mole-% to 0,15 mole-%, not depending on λ during pressure reduction from 1000 to 500 mbar (abs). The space velocity was 40000 h⁻¹. The fraction of H_2 decreased, whereas the fraction of CO increased.

Under CPOX conditions a reformer efficiency of 58,3 % was accounted at a chemical conversion of 76 % and a space velocity of 26274 h⁻¹. Carbon deposition on the catalyst surface was observed.

The comparison of the system configurations steam reforming, autothermal reforming and partial oxidation with SOFC showed, that steam reforming yields the highest system efficiency and partial oxidation the highest water production.

To yield the mass flow of water from a system with autothermal reforming that is fed into it by Jet A-1, the burner offgas has to be cooled down to a temperature of 7 °C during flight conditions and to 33 °C during ground conditions. In such a system the power produced by turbines during ground operation is just enough to drive the compressor for reformer and SOFC air. During flight operation a hybrid system can produce additional power, due to expansion to a lower pressure of 200 bara. The system efficiency is then increased from 40 % to 53 % at 70 kW stack power and from 27 % to 40 % at a stack power of 120 kW.

The simulation also showed, that pressurisation of the SOFC yields higher system efficiency. A pressurised stack can be designed smaller, depending on the pressure level.

The weight of a 100 kW-system, based on the not weight-optimised design of the laboratory test rig, was accounted to app. 750 kg/kW. To accomplish the desired power density of 1 kW/kg redesign is necessary. Regarding the combination of reformer and SOFC an increase of space velocity to values of 300000 h⁻¹ is possible, because larger hydrocarbons are reformed internally in the SOFC.

Gaining water for aircraft systems by condensation of water contained in the burner offgas, has from an environmental point of view the advantage, that less water is released in stratosphere where the emission of water is more harmful for the environment than CO₂. To condensate water a more complex system design is needed, especially a heat sink for water condensation must be provided. In future aircraft architectures the integration of systems producing cold from heat (e.g. absorption chillers) is one possibility to solve the heat sink problem, the cold can be fed to the environmental control system, where cabin air is conditioned with a low efficiency (app. 3 %) and large effort of equipment. This should also be addressed in further studies. The usage of condensate for potable water is very unlikely because of unconverted hydrocarbons contained in the condensate. The question of catalyst or any surface abrasion is not clarified, yet. Detailed analysis are needed over long operational period to achieve reliable data on the subject.

The sulphur issue can not be answered completely, however the implementation of a hydrodesulphurisation unit on board seems very unlikely because of the large system pressure leading to a high weight of the reactors. The usage of a regenerative adsorber is a very

promising solution. Also it is anticipated that politics will reduce legally required sulphur limits in Jet fuel, despite the worldwide operation of airplanes.

Besides the optimisation of weight and volume of the system, the improvement of system efficiency is important, too. The heat losses of burner and heat exchangers must be reduced by reasonable arrangement in the system and improvement of insulation. The utilisation of the enthalpy of the hot cathode offgas in the offgas burner enables improvement of the system efficiency, because the fuel utilisation of the fuel gas in the SOFC can be increased. During the system tests it was not possible to further increase the power density, because the inert gas fraction was becoming too high to ensure a sufficient outlet temperature at the burner outlet to preheat educts of reformer and SOFC.

The stack was not subjected to any heat losses, because it was located isothermally in an electrically heated oven. The autothermal operation of the stack as well as the start-up by hot gases and the reduction of the start-up time of the reformer are also subject of further studies.

Utilisation of gas turbines for improvement of the system efficiency is causing additional noise emissions, negating one main advantage of fuel cell systems. If the management of a system working with a gas turbine during the flight and without a gas turbine on ground, noise reduction can be achieved.

Impending shortage of kerosene resources makes aircraft manufacturers think about alternative fuels like synthetic fuels, produced according to the Fischer-Tropsch process. These fuels are very attractive in terms of energy density and utilisation of an existing infrastructure. Especially the operation of reformer fuel cell systems will be simplified, as Fischer-Tropsch fuels do not contain sulphur or aromatic hydrocarbons.

During the flight, electricity production by fuel cell systems has to compete with values of 54 % efficiency obtained by electricity production by the main engines. This value can only be achieved by optimal operation and design of the fuel cell system. The improvement of the system efficiency during ground operation by replacing the conventional APU with a fuel cell system is feasible. Whether the improvement justifies the remaining effort will be part of many interesting and controversial discussions in the near future.

8 Anhang

8.1 Fehlerbetrachtung

Zur Bewertung der Ergebnisse wird am Beispiel der Wirkungsgradberechnung und der Berechnung der Brenngasausnutzung der SOFC der maximale Einfluss des Messfehlers der Einzelgrößen auf den Gesamtfehler abgeschätzt. Die fehlerbehafteten Messgrößen sind Gaszusammensetzung, Volumenstrom des Reformates und der Massenstrom Jet A-1.

8.1.1 Unsicherheit bei der Messung der Gaszusammensetzung

Jede Messung mit dem GC wurde fünf mal durchgeführt. Aus zeitlichen Gründen (ein Zyklus dauert 9,5 min) war es nicht möglich, die Anzahl der Messungen zu erhöhen. Die erste Messung mit einer neuen Gaszusammensetzung wurde aus systematischen Gründen verworfen. Die Online Gasanalyse und der Gaschromatograph wurden wöchentlich kalibriert, das Kalibriergas der Klasse 1 beinhaltet alle Gase die detektiert werden können. Die relative Messunsicherheit der Zusammensetzung des Kalibriergases ist in Tabelle 8-1 aufgeführt.

Tabelle 8-1: Zusammensetzung des Kalibriergases und die rel. Messunsicherheit

Gas	Sollwert [%]	Istwert [%]	rel. Messunsicherheit [%]
Wasserstoff	30	29,1	±1
I-Butan	1	0,994	±2
N-Butan	1	1,01	±2
I-Pentan	1	1,04	±2
N-Pentan	1	1,05	±2
Kohlendioxid	10	10,1	±1
Kohlenmonoxid	15	15,3	±1
Ethan	1	1,01	±2
Ethen	1	1,01	±2
Propan	1	1,01	±2
Propen	1	1,00	±2
Methan	15	15,3	±1
Stickstoff	Rest	22,076	

Die relative Messunsicherheit des gemessenen Molanteils setzt sich zusammen aus der relativen Unsicherheit der einzelnen GC-Messungen (ermittelt aus der Standardabweichung) und der relativen Unsicherheit der Gaszusammensetzung des Kalibriergases.

Die Standardabweichung der GC-Messung für die Gase im Reformat ist zusammengestellt in Abbildung 8-1.

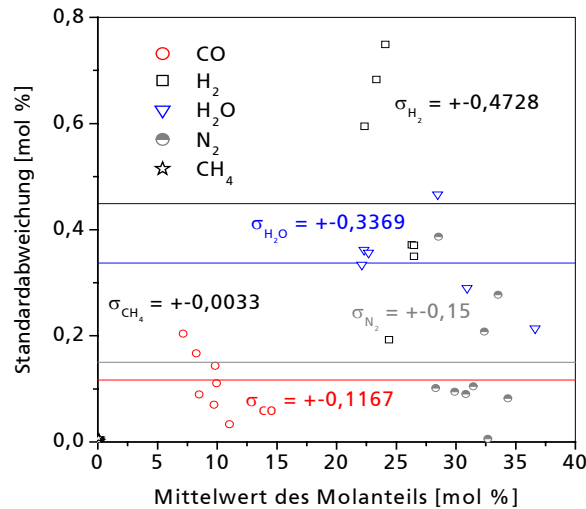


Abbildung 8-1: Standardabweichung der Messwerte der Gaszusammensetzung von H₂, CO, H₂O, CH₄ und N₂ bei Messung mit dem GC

Da bei der Messung mit dem GC zunächst der Molanteil von H₂ und CO im trockenen Gasstrom berechnet werden muss, geht in den Fehler der Molanteile x_i auch der Fehler des Wasseranteils ein.

$$x_{i,tr} = \frac{x_{i,f}}{(1 - x_{H_2O})} \quad (8.73)$$

$$\Delta x_{i,tr} = \left| \frac{\partial x_{i,tr}}{\partial x_{i,f}} \right| |\Delta x_{i,f}| + \left| \frac{\partial x_{i,tr}}{\partial x_{H_2O}} \right| |\Delta x_{H_2O}| \quad [138] \quad (8.74)$$

$$\Delta x_{i,tr} = \left| \frac{1}{(1 - x_{H_2O})} \right| |\Delta x_{i,f}| + \left| \frac{x_{i,f}}{(1 - x_{H_2O})^2} \right| |\Delta x_{H_2O}| \quad (8.75)$$

Die für die Fehlerberechnung angenommenen Werte sind in Tabelle 8-3 dargestellt. Es werden zwei Auswertungsmethoden betrachtet: Messung der Gaszusammensetzung mit dem GC (feucht) und Messung der Gaszusammensetzung mit der Online-Gasanalyse (trocken).

Für die Gasanalyse wurde die in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Messgenauigkeiten angenommen, zuzüglich der relativen Unsicherheit der Kalibriergaszusammensetzung nach Tabelle 8-1.

Tabelle 8-2: Annahmen der Messwerte und die absoluten Messfehler für die Molanteile der Gase im Reformat bei Messung mit GC und Online Gasanalyse

Größe	Einheit	GC	Online GA
$x_{H_2} / \Delta x_{H_2}$	mol-%	25,0 / ±0,83	32,5 / ±0,975 (relativ ± 3%)
$x_{CO} / \Delta x_{CO}$	mol-%	10,0 / ±0,7	12,0 / ±0,18 (relativ ± 1,5 %)
$\Delta x_{N_2} / \Delta x_{N_2}$	mol-%	31,3 / ±0,15	-
$x_{CH_4} / \Delta x_{CH_4}$	mol-%	0,13 / ±0,0017	0,3 / ±0,0045 (relativ ± 1,5 %)
$x_{H_2O} / \Delta x_{H_2O}$	mol-%	24,0 / ±0,47	-

8.1.2 Unsicherheit bei der Messung der Volumenstroms

Es werden zwei Messmethoden zur Messung des Volumenstroms des Reformats betrachtet: zum einen Messung der Gaszusammensetzung mit dem Gaschromatographen und Messung des Volumenstroms mit der Blende und zum anderen Messung der Gaszusammensetzung mit der Online-Gasanalyse und Messung des Volumenstroms mit Blende bzw. Gasuhr. Nach VDI/VDE 2041 [109] berechnet sich die relative Unsicherheit der Volumenstrommessung mit einer Blende nach Gleichung (8.76). Grundlage dafür ist Gleichung (4.60).

$$\frac{\Delta \dot{V}_R}{\dot{V}_R} = \left[e_c^2 + e_\varepsilon^2 + (0,55 - 4m^4)^2 e_D^2 + (1,45 + m^2)^2 e_h^2 + \left(\frac{e_{\Delta p}}{2}\right)^2 + \left(\frac{e_p}{2}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (8.76)$$

Tabelle 8-3: Annahmen bei Fehlerberechnung des Volumenstroms mit Blende

Bezeichnung	Formelzeichen	Annahmen [109]
relative Unsicherheit des Durchflusskoeffizienten	e_c	0,01
relative Unsicherheit der Expansionszahl	e_ε	0,02
relative Unsicherheit des Rohrdurchmessers	e_D	0,005
relative Unsicherheit der Segmenthöhe	e_h	0,005
relative Unsicherheit des Differenzdrucks	$e_{\Delta p}$	0,00075
relative Unsicherheit der Dichte	e_p	0,03
Öffnungsverhältnis	m	0,15887

Die Dichte wird aus der gemessenen Gaszusammensetzung berechnet. Nach Fehlerfortpflanzungsrechnung unter Annahme der in Tabelle 4-3 angegebenen Messgenauigkeit ergibt sich hier ein Fehler von $\pm 3 \%$ für die Volumenstrommessung mit der Blende. Die Gasuhr hat eine Messgenauigkeit von $\pm 1 \%$, unter Berücksichtigung eines Ablesefehlers von $\pm 1 \%$ ergibt sich hier ein Gesamtfehler der Volumenstrommessung von $\pm 2 \%$.

8.1.3 Abschätzung der Unsicherheit des Massenstroms Jet A-1 und des Luftvolumenstroms

Zur Dosierung des Kerosins wurde eine Mikro Zahnradpumpe verwendet, die regelmäßig kalibriert wurde. Dabei ergab sich eine Genauigkeit im kleinen Bereich von $\pm 2 \%$. Abbildung 8-2 zeigt den Verlauf der Kalibrierkurve.

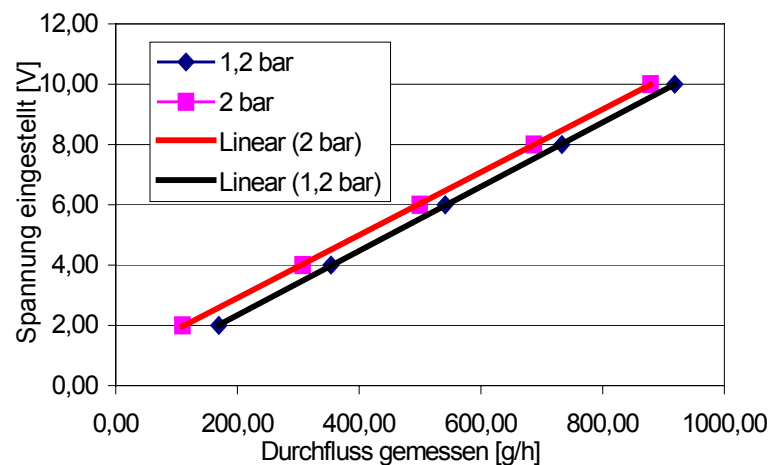


Abbildung 8-2: Druckabhängige Kalibrierkurve der Mikro Zahnradpumpe zur Dosierung des Jet A-1

Abbildung 8-3 zeigt die Kalibrierkurve der Massenstromregler der Reformierluft, die relative Abweichung von den Vorgabewerten bei einem Volumenstrom von 17,3 NI/min beträgt $\pm 2\%$.

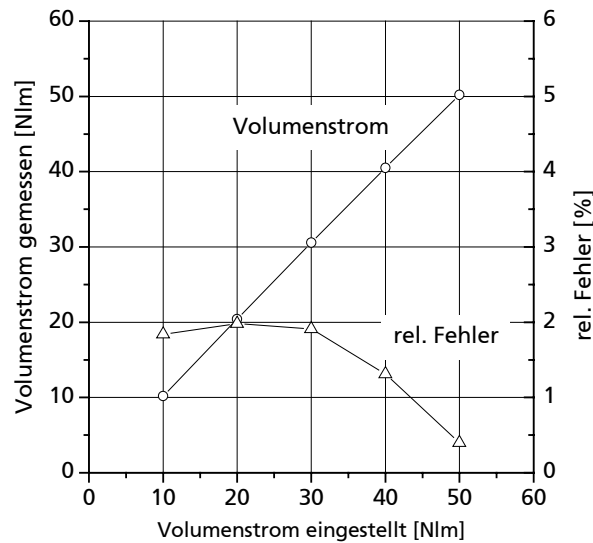


Abbildung 8-3: Kalibrierkurve des Massenstromreglers für Luft mit relativem Fehler

8.1.4 Abschätzung des Einflusses aller Fehler auf Berechnung des Wirkungsgrads

Unter Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ergibt sich für die Berechnung des Gesamtfehlers folgende Abhängigkeit (Berechnung des Wirkungsgrads nach Gleichung (2.16)).

$$\Delta\eta = \left| \frac{\partial\eta}{\partial\dot{V}_R} \right| |\Delta\dot{V}_R| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial x_{H_2}} \right| |\Delta x_{H_2}| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial x_{CO}} \right| |\Delta x_{CO}| + \left| \frac{\partial\eta}{\partial \dot{m}_{C_xH_y}} \right| |\Delta \dot{m}_{C_xH_y}| \quad (8.77)$$

$$\Delta\eta = \left| \frac{\left(\frac{x_{H_2} \cdot H_{u,H_2}}{V_0} + \frac{x_{CO} \cdot H_{u,CO}}{V_0} \right)}{\dot{m}_{C_xH_y} \cdot H_{u,C_xH_y}} \right| |\Delta\dot{V}_R| + \left| \frac{\dot{V}_R \frac{H_{u,H_2}}{V_0}}{\dot{m}_{C_xH_y} \cdot H_{u,C_xH_y}} \right| |\Delta x_{H_2}| + \left| \frac{\dot{V}_R \frac{H_{u,CO}}{V_0}}{\dot{m}_{C_xH_y} \cdot H_{u,C_xH_y}} \right| |\Delta x_{CO}| + \left| \frac{\left(\dot{V}_R \frac{H_{u,H_2}}{V_0} x_{H_2} + \dot{V}_R \frac{H_{u,CO}}{V_0} x_{CO} \right)}{\dot{m}_{C_xH_y}^2 \cdot H_{u,C_xH_y}} \right| |\Delta \dot{m}_{C_xH_y}| \quad (8.78)$$

Tabelle 8-4 zeigt die bei der Berechnung verwendeten Zahlenwerte.

Tabelle 8-4: Annahmen bei der Berechnung des Gesamtfehlers des Wirkungsgrads

Größe	Einheit	GC und Blende	Online GA und Blende	Online GA und Gasuhr
\dot{V}_R (trocken)	Nl/min	28	28	28
$\Delta\dot{V}_R$ (trocken)	Nl/min	$\pm 0,84$ (± 3 %)	$\pm 0,84$ (± 3 %)	$\pm 0,56$ (± 2 %)
$\dot{m}_{\text{JetA-1}}$	kg/s	6,94E-05	6,94E-05	6,94E-05
$\Delta\dot{m}_{\text{JetA-1}}$	kg/s	$\pm 1,39\text{E-}06$ (± 2 %)	$\pm 1,39\text{E-}06$ (± 2 %)	$\pm 1,39\text{E-}06$ (± 2 %)
H_{u,H_2}	J/kg	241830	241830	241830
$H_{u,CO}$	J/kg	282000	282000	282000
H_{u,C_xH_y}	J/kg	43260000	43260000	43260000
V_0	l/mol	22,4136	22,4136	22,4136

Das Ergebnis ist in Tabelle 8-5 dargestellt.

Tabelle 8-5: Ergebnis der Fehlerbetrachtung für die Berechnung des Wirkungsgrades

	Einfluss des Volumen- stroms	Einfluss des Molanteils H_2	Einfluss des Molanteils CO	Einfluss des Massenstroms Kerosin	Gesamt
Online GA und Blende, absolut	$\pm 2,3$	$\pm 1,6$	$\pm 0,4$	$\pm 1,6$	$\pm 5,9$
Rel. Unsicherheit[%]	$\pm 2,9$	$\pm 2,0$	$\pm 0,4$	$\pm 2,0$	$\pm 7,3$
GC und Blende, absolut	$\pm 1,8$	$\pm 1,4$	$\pm 1,4$	$\pm 1,2$	$\pm 5,8$
Rel. Unsicherheit[%]	$\pm 2,3$	$\pm 1,7$	$\pm 1,7$	$\pm 1,5$	$\pm 7,2$
Online GA und Gasuhr, absolut	$\pm 1,6$	$\pm 1,6$	$\pm 0,4$	$\pm 1,6$	$\pm 5,2$
Rel. Unsicherheit[%]	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$	$\pm 0,4$	$\pm 2,0$	$\pm 6,4$

Das ergibt bei der Messung mit Blende und Online-Gasanalyse einen absoluten Fehler von ± 6 %. Das entspricht bei einem Wirkungsgrad von 80 % einem relativen Fehler von $\pm 7,4$ %. Den größten Einfluss hat die Messung des Volumenstroms. Hier ist mit besonderer Sorgfalt vorzugehen. Bei der Messung mit GC und Blende ergibt sich ein absoluter Fehler von $\pm 5,8$ %, was einer relativen Unsicherheit von $\pm 7,2$ % entspricht. Auch hier hat die Volumenstrommessung den größten Einfluss auf die Genauigkeit der Messung. Bei der Messung mit Online-Gasanalyse und Gasuhr ergibt sich ein absoluter Fehler von $\pm 5,2$ %, was einer relativen Unsicherheit von $\pm 6,4$ % entspricht.

8.1.5 Abschätzung des Einflusses aller Fehler auf die Berechnung der Brenngasausnutzung

Die Berechnung der Brenngasausnutzung erfolgt über die Bilanzierung des Stickstoffstroms in der Luft, die in den Reformer eintritt. Die Gaszusammensetzung am Austritt des Reformers wird mit der Online-Gasanalyse bestimmt, die Gaszusammensetzung am Austritt der Brennstoffzelle wird nach Kondensation des enthaltenen Wassers am Austritt der Anode mit einem GC analysiert. Als Fehler gehen dabei ein: die Genauigkeit des Massenstromreglers und die Unsicherheit bei der Bestimmung des Molanteils an N_2 , H_2 , CO , CO_2 und CH_4 vor und nach der Brennstoffzelle. Da man mit der Online Gasanalyse Stickstoff im Reformat nicht direkt bestimmen kann, wird der Molanteil N_2 über Subtraktion der anderen Gase berechnet. Mit dem Gaschromatographen kann der Molanteil direkt gemessen werden. Die Abschätzung des Fehlers erfolgt nach der in Abschnitt 8.1.1 durchgeführten Vorgehensweise. Die Gesamtunsicherheit (zuzüglich einer relativen Genauigkeit des Kalibriergases von $\pm 1\%$) ist in Tabelle 8-2 dargestellt.

$$\dot{V}_{\text{offgas}} = \frac{0,79 \dot{V}_{\text{air}}}{x_{N_2}} \quad (8.79)$$

$$\dot{V}_R = \frac{0,79 \dot{V}_{\text{air}}}{(1 - x_{H_2} - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4})} \quad (8.80)$$

Der Index GC bezeichnet im Folgenden den mit dem Gaschromatographen gemessenen Molanteil.

$$U_{f,H_2} = \frac{\dot{n}_{H_2,in} - \dot{n}_{H_2,out}}{\dot{n}_{H_2,in}} = 1 - \frac{\frac{x_{GC,H_2}}{x_{GC,N_2}}}{\frac{x_{H_2}}{(1 - x_{H_2} - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4})}} \quad (8.81)$$

$$U_{f,CO} = \frac{\dot{n}_{CO,in} - \dot{n}_{CO,out}}{\dot{n}_{CO,in}} = 1 - \frac{\frac{x_{GC,CO}}{x_{GC,N_2}}}{\frac{x_{CO}}{(1 - x_{H_2} - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4})}} \quad (8.82)$$

$$U_{f,CH_4} = \frac{\dot{n}_{CH_4,in} - \dot{n}_{CH_4,out}}{\dot{n}_{CH_4,in}} = 1 - \frac{\frac{x_{GC,CH_4}}{x_{GC,N_2}}}{\frac{x_{CH_4}}{(1 - x_{H_2} - x_{CO} - x_{CO_2} - x_{CH_4})}} \quad (8.83)$$

Der Fehler der Brenngasausnutzung berechnet sich aus den partiellen Ableitungen der fehlerbehafteten Größen: x_{CH_4} , x_{H_2} , x_{CO} und x_{CO_2} .

$$U_{f,H_2} = \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{CH_4}} \right| |\Delta x_{CH_4}| + \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{H_2}} \right| |\Delta x_{H_2}| + \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{CO}} \right| |\Delta x_{CO}| + \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{CO_2}} \right| |\Delta x_{CO_2}| + \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{GC,H_2}} \right| |\Delta x_{GC,H_2}| + \left| \frac{\partial U_{f,H_2}}{\partial x_{GC,N_2}} \right| |\Delta x_{GC,N_2}| \quad (8.84)$$

$$U_{f,CO} = \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{CH_4}} \right| \Delta x_{CH_4} + \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{H_2}} \right| \Delta x_{H_2} + \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{CO}} \right| \Delta x_{CO} + \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{CO_2}} \right| \Delta x_{CO_2} + \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{GC,CO}} \right| \Delta x_{GC,CO} + \left| \frac{\partial U_{f,CO}}{\partial x_{GC,N_2}} \right| \Delta x_{GC,N_2} \quad (8.85)$$

$$U_{f,CH_4} = \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{CH_4}} \right| \Delta x_{CH_4} + \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{H_2}} \right| \Delta x_{H_2} + \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{CO}} \right| \Delta x_{CO} + \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{CO_2}} \right| \Delta x_{CO_2} + \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{GC,CH_4}} \right| \Delta x_{GC,CH_4} + \left| \frac{\partial U_{f,CH_4}}{\partial x_{GC,N_2}} \right| \Delta x_{GC,N_2} \quad (8.86)$$

Tabelle 8-6: Ergebnis der Fehlerbetrachtung für die Berechnung des Brenngasausnutzung - relativer und absoluter Fehler der fehlerbehafteten Größen

	Einfluss x_{GC,H_2}	Einfluss $x_{GC,CO}$	Einfluss x_{GC,CH_4}	Einfluss x_{GC,N_2}	Einfluss x_{H_2}	Einfluss x_{CO}	Einfluss x_{CO_2}	Einfluss x_{CH_4}
$\Delta U_{f,H_2}$	$\pm 0,025$	-	-	$\pm 0,003$	$\pm 0,05$	$\pm 0,003$	$\pm 0,004$	$\pm 0,00009$
rel. [%]	$\pm 8,2$	-	-	$\pm 0,9$	$\pm 15,4$	$\pm 0,9$	$\pm 1,4$	$\pm 0,03$
$\Delta U_{f,CO}$	-	$\pm 0,07$	-	$\pm 0,003$	$\pm 0,02$	$\pm 0,02$	$\pm 0,004$	$\pm 1e-05$
rel. [%]	-	$\pm 12,0$	-	$\pm 0,5$	$\pm 3,2$	$\pm 2,8$	$\pm 0,7$	$\pm 0,0016$
$\Delta U_{f,CH_4}$			$\pm 0,04$	$\pm 1e-04$	$\pm 9e-04$	$\pm 1e-04$	$\pm 2e-04$	$\pm 6,5e-04$
rel. [%]			$\pm 4,4$	$\pm 0,013$	$\pm 0,09$	$\pm 0,013$	$\pm 0,020$	$\pm 6,6e-03$

Tabelle 8-7: Ergebnis der Fehlerbetrachtung für die Berechnung des Brenngasausnutzung - Endergebnis

	Wert	absoluter Gesamtfehler	relativer Gesamtfehler
U_{f,H_2}	0,30	$\pm 0,085$	$\pm 26,8 \%$
$U_{f,CO}$	0,60	$\pm 0,117$	$\pm 19,5 \%$
U_{f,CH_4}	0,98	$\pm 0,042$	$\pm 4,3 \%$

Die Messung der Brenngasausnutzung war aufgrund der Methode sehr ungenau, es waren aber keine alternativen Messmethoden vorhanden. Ein Trend kann jedoch immerhin erkannt werden. Dass die Brenngasausnutzung von Wasserstoff die am stärksten fehlerbehaftete Größe ist, kann man auch durch Vergleich von Abbildung 6-46 und Abbildung 6-47 erkennen. Die beiden Messung weichen bei der Brenngasausnutzung von Wasserstoff am stärksten voneinander ab.

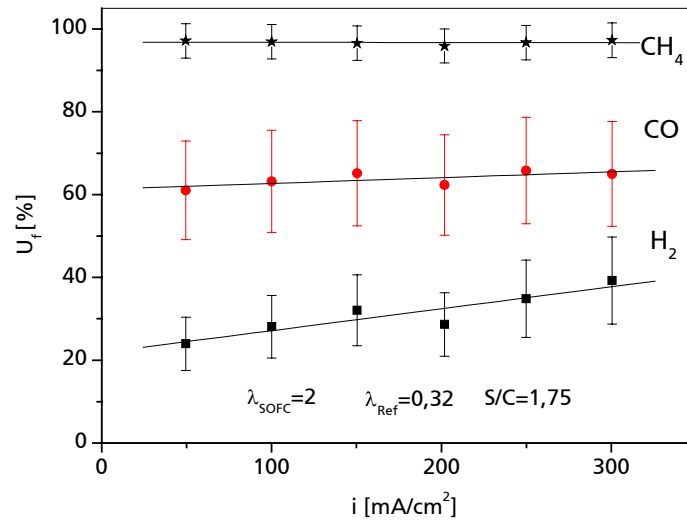
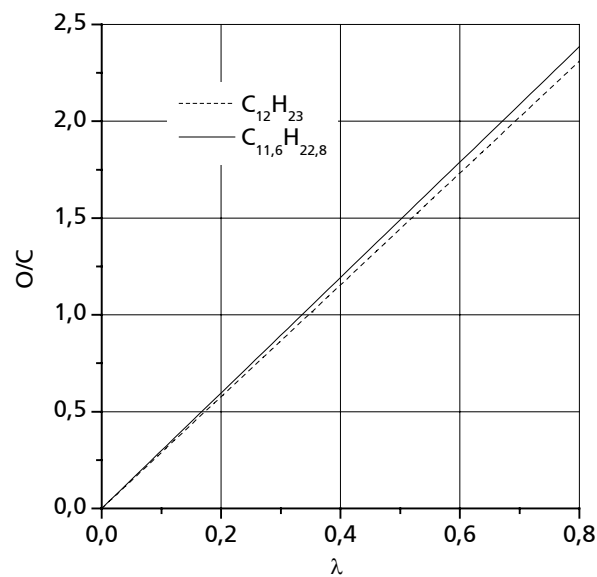


Abbildung 8-4: Messung der Brenngasausnutzung mit Fehlerbalken

8.2 Umrechnung von O/C in Luftverhältnis

Die Angabe der Luftzugabe ist in der Literatur nicht einheitlich. Daher ist in Abbildung 8-5 die Abhängigkeit von O/C und λ für die verwendeten Kerosintypen dargestellt.

Abbildung 8-5: Umrechnung von O/C-Verhältnis in Luftverhältnis λ

Der Umrechnung liegen folgende Gleichungen zu Grunde.

$$\lambda = \frac{\dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{O_2, st}} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2, st}} = \frac{\dot{n}_O}{(x+y)/8 \dot{n}_{C_xH_y}} \quad (8.87)$$

$$\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_C} = \frac{\dot{n}_C}{x \dot{n}_{C_xH_y}} \quad (8.88)$$

$$\frac{O}{C} = \frac{(x+y)}{8x} \lambda \quad (8.89)$$

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] Staiß, F., *Jahrbuch Erneuerbare Energien*, ed. S.E. Baden-Württemberg. 2000, Radebeul: Bieberstein.
- [2] Faaß, R. *CRYOPLANE Flugzeuge mit Wasserstoffantrieb*. 2001 [2006 2.6.2006]; Erhältlich bei: www.haw-hamburg.de.
- [3] Schumann U., *Effects of aircraft emissions on ozone, cirrus clouds and environmental climate*. Air Space Europe 2000, 2000. **2**(3): p. 29-33.
- [4] Bernsten et al. *Sources of NO_x at cruise altitudes: implications for predictions of ozone and methane perturbations due to NO_x from aircraft. Proceedings of an International conference on aviation, atmosphere and climate (AAC)*. 2003. Friedrichshafen, Germany. p. 190-196.
- [5] Baugchum, S.L., I.C. Plumb, and P.F. Vohlarik. *Stratospheric ozone sensitivity to aircraft cruise altitudes and NO_x emissions Proceedings of Aviation, Atmosphere and Climate (AAC-conference)*. 2003. Friedrichshafen, Germany. p. 145-150.
- [6] Kesgin, U., *Aircraft emissions at Turkish airports*. Energy, 2006. **31**: p. 372-384.
- [7] Saravanamuttoo, H.I.H., G.F.C. Rogers, and H. Cohen, *Gas turbine theory*. 2001, Harlow: Prentice Hall.
- [8] Fleuti, E. and P. Hofmann. *Aircraft APU Emissions at Zurich Airport*. 2005 [2006 06.07.06]; Erhältlich bei: www.aero-net.org.
- [9] Schroeder, T., Energie sparen an Bord, VDI Nachrichten, 21. Juni 2002: p. 21.
- [10] Daggett, D. *Commercial Airplanes, Fuel Cell APU. Proceedings of SECA Annual Meeting*. 2003. Seattle, WA.
- [11] Bräunling, W.J.G., *Flugzeugtriebwerke*. 2., vollständig überarbeitete Auflage ed. 2004, Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag.
- [12] D. Daggett, J.F., C. Batan, D. Birmingham. *Fuel cell APU for commercial aircraft. Fuel Cell Seminar*. 2003. Miami Beach.
- [13] Authorities, J.A., Joint Aviation Authorities, *Joint Aviation Requirements - JAR APU*, Lufttüchtigkeitsverordnung, 1992.
- [14] *Ram Air Turbine*. 2006 [2006 01.06.2006]; Erhältlich bei: www.luftpiloten.de.
- [15] Joint Aviation Authorities, *JAR-25 Large Aeroplanes*, Lufttüchtigkeitsanforderung, 2004.
- [16] Pohl, H.W. and V.V. Malychev, *Hydrogen in future civil aviation*. International Journal of Hydrogen Energy, 1997. **22**(10/11): p. 1061-1069.
- [17] Rachner, M., *The properties of Jet A-1 - DLR Mitteilung 98-01*. 1998, Köln: DLR Deutsches Institut für Luft- und Raumfahrt e.V. 152.
- [18] Westenberg, A. *Cryoplane - Hydrogen Aircraft. Proceedings of H2 Expo*. 2003. Hamburg.
- [19] Schumann, U., *Formation, Properties and Climate Effects of Contrails*. Comptes Rendus Physique, 2005. **6**: p. 549-565.
- [20] Pohl, H.W. and V.V. Malychew, *Hydrogen in future civil aviation*. International Journal of Hydrogen Energy, 1997. **22**(10/11): p. 1061-1069.
- [21] *ASTM 1655: Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*. 2000.
- [22] *DEFSTAN91/91: Turbine Fuel, Aviation Kerosene Type, Jet A-1, Avtur*,

- [23] Shepherd, J.E., C.D. Nuyt, and J.J. Lee, *Flash Point and Chemical Composition of Aviation Kerosene (Jet A)*. 2000, Graduate Aeronautical Laboratories, California Institute of Technology: Pasadena, CA. p. 32.
- [24] Bernabei, M., R. Reda, R. Galiero, and G. Bocchinfuso, *Determination of total and polycyclic aromatic hydrocarbons in aviation jet fuel*. Journal of Chromatography A, 2003. **985**: p. 197-203.
- [25] Dror, I., Z. Gerst, and B. Yaron, *Temporal changes in kerosene content and composition in field soil as a result of leaching*. Journal of Contaminant Hydrology, 2001. **48**: p. 305-323.
- [26] Römpp Online. 15.11.2005 30.3.2006]; Version 2.9:[Erhältlich bei: www.roempp.com.
- [27] Octel Deutschland GmbH Herne. 2001 [2001; Erhältlich bei: www.octel-starreon.com.
- [28] Bacha, J., F. Barnes, M. Franklin, L. Gibbs, G. Hemighaus, N. Hogue, D. Lesnini, J. Lind, J. Maybury, and J. Morris. *Technical review aviation fuels*. 2000 [2002 30.03.2002]; Erhältlich bei: http://www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/aviationfuel/pdfs/aviation/aviation_fuels.pdf.
- [29] *Detail Specification Turbine Fuels, Aviation types, NATO F-34 (JP-8), NATO F-35 and JP 8+100*, 1999.
- [30] MiRO Mineralö Raffinerie Oberrhein GmbH & Co. KG. 2002; Erhältlich bei: www.miro-ka.de.
- [31] Song, C., *An overview of new approaches to deep desulfurisation for ultra-clean gasoline, diesel and jet fuel*. Catalysis Today, 2003. **86**: p. 211-263.
- [32] Palm, C., P.Cremer, R. Peters, and D. Stolten, *Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds*. Journal of Power Sources, 2002. **106**: p. 231-237.
- [33] Jess, A. and P. Wasserscheid, *Tiefenentschwefelte Kraftstoffe*. Umweltwissenschaften und Schadstofforschung, 2002. **14**(3): p. 145-154.
- [34] Harrison, D.P., *Performance analysis of ZnO-based sorbents in removal of H₂S from fuel gas*. NATO Advanced Study Institute Series, 1998. **G 42**(Desulfurisation of hot coal gas): p. 213-242.
- [35] Hartman, L., *Untersuchungen zu Kalten Flammen in der Unterstöchiometrie zur Realisierung eines Brennstoffzellenreformers für flüssige Brennstoffe*. Dissertation, 2002, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen: Aachen. p. 132.
- [36] Sochet, I. and P. Gillard, *Flammability of kerosene in civil and military applications*. Journal of Loss Prevention in the Process Industry, 2002. **15**: p. 335-345.
- [37] Clodfelter, R.G. *Fire Safety in Military Aircraft Fuel Systems*. Aviation Fuels with Improved Fire Safety 2000 [2005; 21-30]. Erhältlich bei: www.nap.edu/openbook/0309058333/html/.
- [38] Warnatz, J., U. Maas, and R.W. Dibble, *Verbrennung*. Third ed. 2001, Berlin, Heidelberg: Springer.
- [39] Steinbach, S., *Untersuchungen zum Zündverhalten von Heizoel-EL-Luft Gemischen unter atmosphärischem Druck*. Dissertation, 2002, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule: Aachen.
- [40] L.J. Spadaccini J.A. Te Velde, *Autoignition characteristics of aircraft-type fuels*. Combustion and Flame, 1982. **46**: p. 283-300.
- [41] Stringer, F.W., A.E. Clarke, and J.S. Clarke, *The spontaneous ignition of hydrocarbon fuels in a flowing system*. Proc. Inst. Mech. Eng., 1969-1970. **184**(3J): p. 221-225.
- [42] Praharso, *The autothermal reforming of artificial gasoline*. Dissertation, 2003, University of New South Wales: Sydney. p. 297.
- [43] Schmidt, L.D., *The Engineering of Chemical Reactions*. 1998, New York: Oxford University Press.
- [44] Patterson, M.J., D.E. Angove, and N.W. Cant, *The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C6 to C8 hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium*. Applied Catalysis B: Environmental, 2000. **26**: p. 47-57.

- [45] *The effect of metal order on the oxidation of a hydrocarbon mixture over alumina-supported combined platinum/rhodium catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. **35**(1): p. 53-58.
- [46] Wei, M., Y. Wang, and L. Reh, *Experimental investigation of the prevaporized premixed (vpl) combustion process for liquid fuel lean combustion*. Chemical Engineering and Processing, 2002. **41**: p. 157-164.
- [47] Larminie, J., *Fuel Cell Systems Explained*. 2000, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.
- [48] Krumpelt, M., T.R. Krause, J.D. Carter, J.P. Kopasz, and S. Ahmed, *Fuel processing for fuel cell systems in transportation and portable power applications*. Catalysis Today, 2002. **77**: p. 3-16.
- [49] Mathiak, J., *Die Dampfreformierung ist das effizienteste Verfahren*. H2tec, 2004. **09**: p. 12-14.
- [50] Springmann, S., *Kinetische Grundlagen und dynamische Simulation der autothermen Kraftstoffreformierung*. Dissertation, 2003, Universität Stuttgart. Stuttgart.
- [51] Pino, L., V. Recopero, S. Beninati, A.K. Shukla, M.S. Hegde, and P. Bera, *Catalytic partial-oxidation of methane on a ceria-supported platinum catalyst in fuel cell electric vehicles*. Applied Catalysis A, 2002. **225**: p. 63-75.
- [52] Duisberg, M., 2005, persönliche Mitteilung.
- [53] Joensen, F. and J.R. Rostrup-Nielsen, *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells*. Journal of Power Sources, 2001. **4566**: p. 1-7.
- [54] Qi, A., S. Wang, C. Ni, and D. Wu, *Autothermal reforming of gasoline on Rh-based monolithic catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **to be published**.
- [55] Rampe, T., A. Heinzl, and B. Vogel, *Hydrogen generation from biogenic and fossil fuels by autothermal reforming*. Journal of Power Sources, 2000. **86**: p. 536-541.
- [56] Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. Dritte, korrigierte Auflage ed, ed. A. Höpfner. 2001, Weinheim: Wiley -VCH Verlag.
- [57] Suzuki, T., H. Iwanami, and T. Yoshinari, *Steam reforming of kerosene on Ru/Al₂O₃ catalyst to yield hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, 2000. **25**: p. 119-126.
- [58] Wu, X., B. Yang, and D. Weng, *Effect Ce-Zr mixed oxides on the thermal stability of transition aluminas at elevated temperatures*. Journal of alloys and Compounds, 2004(376): p. 241-245.
- [59] Lassi, U., *Deactivation correlations of Pd/Rh three-way catalysts designed for EURO IV emission limits*, in *Department of process engineering*. 2003, University of Oulo: Oulo. p. 130.
- [60] Lenz, B. and T. Aicher, *Catalytic autothermal reforming of jet fuel*. Journal of Power Sources, 2005. **149**: p. 44-52.
- [61] Ledjeff-Hey, K., F. Mahlendorff, and J. Roes, *Brennstoffzellen*. 2.,neubearbeitete und erweiterte Auflage ed. 2001, Heidelberg: C.F. Müller.
- [62] Metzger, P., *Electrochemische Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) in metallischen Gehäusen*, in *Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik*. 2002, Universität Stuttgart. Stuttgart.
- [63] Kurzweil, P., *Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. 2003, Wiesbaden: Vieweg.
- [64] Leinfelder, R., *Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methan-Dampf-Reformierung und Shift-Reaktion an Anoden oxidkeramischer Brennstoffzellen*. Dissertation, 2004, Universität Erlangen-Nürnberg. Nürnberg.
- [65] Minh, N.Q. and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. 1995, Amsterdam: Elsevier.
- [66] Etsell, T.H. and S.N. Flengas, *The electrical properties of Solid Oxide Electrolytes*. Chemical Reviews, 1970. **70**(3): p. 339-376.
- [67] Bossel, U.G., *Facts and Figures, Final Report on SOFC Data*. Swiss Federal Office on Energy, Operating Task II, 1992.

- [68] Haart, L.G.J.d., K. Mayer, U. Stimming, and I.C. Vinke, *Operation of anode supported thin electrolyte film solid oxide fuel cells at 800 °C and below*. Journal of Power Sources, 1998. **71**: p. 302-305.
- [69] Rojda, R. and R. Heimann, *Production-capable materials concepts for high-temperature fuel cells*. Thyssen Krupp Techforum, 2003: p. 20-23.
- [70] Henne, R., G. Schiller, N.H. Menzler, F.-J. Wetzel, and H. Greiner. *Hochtemperatur Brennstoffzellen - von der Komponentenentwicklung zum System. Jahrestagung des Forschungsverbunds Sonnenenergie*. 2004. Berlin. p. 84-91.
- [71] Batfalsky, P., V.A.C. Haanappel, J. Malzbender, N.H. Menzler, V. Shemet, I.C. Vinke, and R.W. Steinbrech, *Chemical interaction between glass-ceramic steels in SOFC stacks*. Journal of Power Sources, 2006. **155**: p. 128-137.
- [72] Matsuzaki, Y. and I. Yasuda, *The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part. Dependence on temperature, time and impurity concentration*. Solid State Ionics, 2000. **132**: p. 261-269.
- [73] Weber, A., *Entwicklung von Kathodenstrukturen für die Hochtemperatur Brennstoffzelle SOFC, in Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik*. Dissertation, 2002, Fridericana: Karlsruhe.
- [74] Blum, L. and R. Peters, *Zukünftiger Einsatz der Brennstoffzelle in der Hausenergieversorgung*. 2002, Forschungszentrum Jülich.
- [75] Apfel, H., C. Cremers, and U. Stimming. *Fuel Cells: State of the art and future development. Proceedings of DPG Tagung 2004*. 2004. München. p. 189-220.
- [76] Rothhammer, W. *Power Optimised Aircraft. H₂Expo International Symposium and Workshop on Fuel Cells and Hydrogen for Aerospace and Maritime Applications*. 2004. Hamburg.
- [77] Steffen, C.J., J.E. Freeh, and L.M. Larosiliere. *Solid Oxide Fuel Cell/GasTurbine Hybrid Technology for Auxiliary Aerospace Power. ASME Turbo Expo*. 2005. Reno.
- [78] Daggett, D., *Hybrid Solid Oxide Fuel Cell Aircraft Auxiliary Power Unit*. 2004, The Boeing Company: USA.
- [79] Lawrence, J. and M. Boltze, *Auxiliary power unit based on a solid oxide fuel cell and fuelled with diesel*. Journal of Power Sources, 2005. **154**(2): p. 479-488.
- [80] Wunderlich, C. and M. Boltze. *Auxiliary Power Unit Development - How the system concept interacts with the Stack Concept. Fuel Cell Seminar*. 2005. Palm Springs, CA.
- [81] Tachtler, J., T. Zweimüller, and R. Höppler, *Potenziale der Brennstoffzellen-APU für zukünftige Energiebordnetze*. VDI-Berichte 1704. 2002, Dresden.
- [82] Schaber, K., *Skriptum Chemische Thermodynamik*. Wintersemester 2000/2001: Universität Karlsruhe.
- [83] Seo, Y.-S., A. Shirley, and S.T. Kolaczkowski, *Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*. Journal of Power Sources, 2002. **4724**: p. 1-13.
- [84] Chan, S.H. and H.M. Wang, *Effect of natural gas composition on autothermal fuel reforming products*. Fuel Processing Technology, 2000. **64**: p. 221-239.
- [85] Docter, A. and A. Lamm, *Gasoline fuel cell systems*. Journal of Power Sources, 1999. **84**: p. 194-200.
- [86] Lenz, B., N. Bundschuh, and G. Schiller. *Performance of a Combined Reformer/SOFC System for Aircraft Application. Proceedings of Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2004. Lucerne Switzerland. p. 1544-1551.
- [87] EG&G Services Parsons Inc. Science Applications International Corporation, *Fuel Cell Handbook* 2000, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory: Morgantown, West Virginia.

- [88] Siegel, C., 2002, Persönliche Mitteilung.
- [89] Anderson, J.D., *Introduction to flight*. 2000, New York, USA: McGraw-Hill International Editions.
- [90] Bundschuh, N., J. Dollmayer, and U.B. Carl. *Fuel Weight Penalty due to Fuel Cells and Generators as Energy Source of the All-Electric Airplane. Proceedings of DGLR Tagung*. 2005. Friedrichshafen.
- [91] Holtappels, P., H. Mehling, S. Roehlich, S.S. Liebermann, and U. Stimming, *SOFC System Operating Strategies for Mobile Applications*. Fuel Cells 05, 2005. 4: p. 449-508.
- [92] Grundfos. *Membrandosierpumpen Digital Dosing DMS*. 2002 [07.07.2002]; Erhältlich bei: www.grundfos.com.
- [93] MKS. *Massenflussregler*. 2002 [07.07.2002]; Erhältlich bei: www.mksinstruments.de.
- [94] PSG Plastic Service GmbH. *PSG Regeltechnik*. 2002 [01.7.2006]; Erhältlich bei: www.psg-online.de.
- [95] Agilent Technologies Deutschland GmbH. *Agilent Datenlogger 34970A*. 2001 [31.05.2001]; Erhältlich bei: www.agilent.com.
- [96] Süd-Chemie. *Creating Performance Technology*. 2002 [31.05.2001]; Erhältlich bei: www.sud-chemie.com.
- [97] Ma, X., L. Sun, and C. Song, *A new approach to deep desulphurisation of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and fuel cell applications*. Catalysis Today, 2002. 77: p. 107-116.
- [98] Schlick. *Atomizing Technology*. 2004 [22.4.2004]; Erhältlich bei: www.duesen-schlick.de.
- [99] GFD - Gesellschaft für Dichtungstechnik mbH. *Metall-O-Ringe* 2004 [31.3.2004]; Erhältlich bei: www.gfd-dichtungen.de.
- [100] Rampe, T., *Entwicklung eines Bioethanol-Dampfreformers zur Erzeugung von Wasserstoff für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-BHKW*. Dissertation 2004, Universität Duisburg-Essen: Essen.
- [101] Durst, F., A. Kesting, S. Mössbauer, K. Pickenäcker, O. Pickenäcker, A.-U. Rolle, D. Trimis, K. Wawrzinek, and M. Keppler, *Porenbrenner in der Energie- und Wärmetechnik*. Bulletin SEV / VSE, 1998. 89(21): p. 11-18.
- [102] Glaß, J.W., *Innovations- und Technologiemanagement der Porenbrennertechnologie*. Dissertation, 2004, Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen.
- [103] Cabeleira, H., *Flame Ionization Detection for Porous Media Burners*. Dissertation, 2003, Universität Erlangen Nürnberg. Erlangen.
- [104] Dunlop Aerospace. *Heat Exchangers*. 2005 [04.8.2005]; Erhältlich bei: www.dunlop-aerospace.com.
- [105] Lang, M., *Entwicklung und Charakterisierung von vakuumplasmagespritzten ZrO₂/Ni-Anoden für oxidkeramische Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC)*. Dissertation, 2000, Universität Stuttgart. Stuttgart.
- [106] solartron mobrey. *Mobrey Mini Squing*. 2004 [30.4.2004]; Erhältlich bei: www.mobrey.de.
- [107] AG, M. *Chemische Beständigkeit*. Erhältlich bei: http://www.masterflex.de/de/produktkatalog/Katalog/Register_27/Bestaendigkeitsliste/s.htm.
- [108] *CHEM-SURE pump tube*. Erhältlich bei: http://www.gore.com/sealants/italy/documents/db_chemsure_us.pdf.
- [109] VDI/VDE, VDI/VDE, *VDI/VDE 2041: Durchflussmessung mit Drosselgeräten - Blenden und Düsen für besondere Anwendungen*, April 1991.
- [110] *VDI-Wärmeatlas Recherchieren - Berechnen - Konstruieren*. 8. Auflage ed, ed. V.D.I.V.-G.V.u. Chemieingenieurwesen. 1997, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.

- [111] Stephan and Mayinger, *Thermodynamik 2 Mehrstoffgemische*. 14. Auflage ed. 1999, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [112] Agilent Technologies Deutschland GmbH. *6890 Valve System*. 2002 [2002 02.03.2002]; Erhältlich bei: www.agilent.com.
- [113] Kolb, B., *Gaschromatographie in Bildern*. 1999, Weinheim: Wiley-VCH. 232.
- [114] 2000,
- [115] WIKA. *Druckmessumformer*. 2005 [05/2004 31.05.2005]; Erhältlich bei: www.wika.de.
- [116] Sika. *Drucksensoren mit Keramikelement zur Differenzdruckmessung*. 2005 [2005 01.02.2006]; Erhältlich bei: www.sika.net.
- [117] Sensor, A. *Druckmessumformer der AU-Reihe*. 2005 12.12.2005]; Erhältlich bei: www.aktiv-sensor.de.
- [118] Sensortechnik Meinsberg. *pH-Messverstärker MV3010*. 05/04 31.05.2006]; Erhältlich bei: www.Meinsberg.de.
- [119] Paschedag, A.R., *CFD in der Verfahrenstechnik - Allgemeine Grundlagen und mehrphasige Anwendungen*. 2004, Weinheim: Wiley VCH.
- [120] Fluent Inc., *Fluent 6.1 User's Manual*. 2003: Lebanon.
- [121] Wozniak, G., *Zerstäubungstechnik - Prinzipien, Verfahren, Geräte*. 2003, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- [122] Springmann, G. Friedrich, M. Himmen, M. Sommer, and G. Eigenberger, *Isothermal kinetic measurements for hydrogen production from hydrocarbon fuels using a novel kinetic reactor concept*. Applied Catalysis A, 2002. **235**: p. 101-111.
- [123] Aicher, T., B. Lenz, F. Gschnell, U. Groos, F. Federici, L. Caprile, and L. Parodi, *Fuel processors for fuel cell APU*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 503-508.
- [124] Rostrup-Nielsen, J.R., *New aspects of syngas production and use*. Catalysis Today, 2000. **63**: p. 159-164.
- [125] Springmann, S., M. Bohnet, A. Docter, A. Lamm, and G. Eigenberger, *Cold start simulations of a gasoline based fuel processor for mobile fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 2003. **128**(1): p. 13-24.
- [126] Ahmed, S., R. Ahluwalia, S.H.D. Lee, and S. Lottes, *A gasoline processor designed to study quick-start performance*. Journal of Power Sources, 2006. **154**: p. 214-222.
- [127] Goebel, S.G., D.P. Miller, W.H. Pettit, and M.D. Cartwright, *Fast starting fuel processor for automotive fuel cell system*. International of Journal Hydrogen Energy, 2005. **30**: p. 953-962.
- [128] Cheekatamarla, P.K. and A.M. Lane, *Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells - I. Activity tests and sulfur poisoning*. Journal of Power Sources, 2005. **152**: p. 256-263.
- [129] Syntroleum Corporation. *Syntroleum*. 2006 [09.09.2006]; Erhältlich bei: www.syntroleum.com.
- [130] Presti, M., L. Pace, J. Hodgson, G. Bella, and A.D. Majo, *A Computational and Experimental Analysis for Optimisation of Cell Shape of High Performance Catalytic Converters, in Society of Automotive Engineers Inc*. 2002.
- [131] NGK. 2004 [2004; Erhältlich bei: www.ngk-e.de.
- [132] Corning. 2005; Erhältlich bei: www.corning.com.
- [133] Fukunaga, T., H. Katsuno, H. Matsumoto, O. Takahashi, and Y. Akai, *Development of kerosene fuel processing system for PEFC*. Catalysis Today, 2003. **84**: p. 197-200.
- [134] Ren, X.-H., M. Betmer, S. Stapf, D.E. Demco, B. Blümich, C. Kern, and A. Jess, *Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst*. Applied Catalysis A, 2002. **228**: p. 39-52.

- [135] Trovarelli, A., M. Boaro, E. Rocchini, C.d. Leitenburg, and G. Dolcetti, *Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts*. Journal of alloys and Compounds, 2001. **323-324**: p. 584-591.
- [136] Cheekatamarla, P. and A.M. Lane, *Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells - II. Catalyst poisoning and characterization studies*. Journal of Power Sources, 2006. **154**: p. 157-164.
- [137] Bockhorn, H., Ed., *Soot formation in Combustion*. 1994, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- [138] Hering, E., R. Martin, and M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*. 6. Auflage ed. 1997, Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.
- [139] Vogel, B., *Experimentelle und analytische Untersuchungen zur Wasserstofferzeugung für Membran-Brennstoffzellen*. Dissertation 2004, Universität Karlsruhe: Stuttgart. p. 181
- [140] Pors, Z., J. Pasel, A. Tschauder, R. Peters, R. Dahl, and D. Stolten. *Optimised Mixture Formation for Diesel Fuel Processing. Proceedings of Fuel Cell Seminar*. 2005. Palm Springs, CA.
- [141] Hori, C.E., K.Y. Simon, A. Brenner, K.M. Rahmoeller, and D. Belton, *The effects of ageing temperature and ageing time on the oxygen storage capacity of Pt-Rh/CeZrO₂ catalysts*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2001. **18**(1): p. 23-33.
- [142] DIN EN ISO 9377-2, *Wasserbeschaffenheit Bestimmung des Kohlenwasserstoffindex Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie*, Juli 2001.
- [143] Bundesgesetzblatt, *Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung*, 2001.
- [144] Tescom. *solutions for pressure and flow control*. 2006 [2002 04.03.2002]; Erhältlich bei: www.tescom-europe.com.
- [145] Tawara, K., J. Imai, and H. Iwanami, *Ultra-deep Hydrodesulfurisation of Kerosene for Fuel Cell System (Part 1) Evaluations of Conventional Catalysts*. SEKIYU GAKKAISHI Journal of the Japan Petroleum Institute, 2000. **43**(2): p. 105-112.
- [146] *Ultra-deep Hydrodesulfurisation of Kerosene for Fuel Cell System (Part 2) Regeneration of Sulfur-poisoned Nickel Catalyst in Hydrogen and Finding of Auto-regenerative Nickel Catalyst*. SEKIYU GAKKAISHI Journal of the Japan Petroleum Institute, 2000. **43**(2): p. 114-119.
- [147] Apfel, H., M. Rzepka, H. Tu, and U. Stimming, *Thermal start-up and thermal management of SOFC's*. Journal of Power Sources, 2006. **154**: p. 370-378.
- [148] Timmermann, H., D. Fouquet, U. Hennings, E. Ivers-Tiffée, and R. Reimert, *Untersuchung der internen Reformierung an Anoden der Brennstoffzelle im Methanbetrieb*. Chemie Ingenieur Technik, 2004. **76**(9): p. 1267-1268.
- [149] Dicks, A.L., *Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells*. Journal of Power Sources, 1998. **71**(1): p. 111-122.
- [150] Holtappels, P., *Berichte des FZ Jülich*, 3414. 1997.
- [151] Holtappels, P., L.G.J.D. Haart, U. Stimming, I.C. Vinke, and M. Mogensen, *Reaction of CO/CO₂ mixtures on Ni-YSZ cermet electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1999. **29**(5): p. 561-568.
- [152] Achenbach, E., *Response of a solid oxide fuel cell to load change*. Journal of Power Sources, 1995. **57**: p. 105-109.

8.4 Veröffentlichungen

Lenz, B. and T. Aicher, *Catalytic autothermal reforming of jet fuel*. Journal of Power Sources, 2005. **149**: p. 44-52.

Lenz, B. and T. Aicher, *Special Section. Hydrogen. Fuel Cells as on board electricity supply for airplanes. Reformed kerosene, Sonderteil. Wasserstoff. Brennstoffzellen als Bordstromversorgung für Flugzeuge. Reformiertes Kerosin*. BWK - Energie Fachmagazin, 2004. **56**(1-2): p. 31-32.

Lenz, B., N. Bundschuh, and G. Schiller. *Performance of a Combined Reformer/SOFC System for Aircraft Application*. in *Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. 2004. Lucerne Switzerland: p. 1544-1551

Lenz, B., J. Full, and C. Siewek. *Reforming of Jet fuel for Fuel Cell APU's in Commercial Aircraft*. in *H2 Expo Workshop 1 Aerospace Applications*. 2005. Hamburg: p. 109-118.

Aicher, T., B. Lenz et al., *Fuel processors for fuel cell APU*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 503-508.

Lebenslauf

Bettina Lenz

wohnhaf in Freiburg

geb. am 8.5.1968 in Sindelfingen

Familienstand unverheiratet, 2 Kinder

Studium:	1989-1996	Diplomstudium Maschinenwesen Universität Stuttgart Hauptfächer: Technologien zur Energieeinsparung und Kunststofftechnologie
Berufserfahrung:	02/1997-02/1998	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik, Universität Stuttgart
	03/1998-08/1998	Ingenieurin bei American Energy Technologies in Green Cove Springs, USA
	09/1998-04/2001	Ingenieurin bei Bomin Solar Research, Lörrach
	seit 10/2001	wissenschaftliche Angestellte am Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg
Schulbildung:	1974-1978	Grundschule in Magstadt
	1978-1984	Realschule Leonberg
		Abschluss: mittlere Reife
	1984-1987	Naturwissenschaftlich-Technisches Gymnasium Kerschensteinerschule in Stuttgart
		Abschluss: fachgebundene Hochschulreife